



Caractérisation des composés organiques volatils en région méditerranéenne

Athina-Cerise Kalogridis

► To cite this version:

Athina-Cerise Kalogridis. Caractérisation des composés organiques volatils en région méditerranéenne. Chimie analytique. Université Paris Sud - Paris XI, 2014. Français. NNT : 2014PA112314 . tel-01165005

HAL Id: tel-01165005

<https://theses.hal.science/tel-01165005>

Submitted on 18 Jun 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE 534 : MODÉLISATION ET INSTRUMENTATION EN PHYSIQUE, ÉNERGIES, GÉOSCIENCES ET ENVIRONNEMENT

Laboratoire : Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement
(UMR 8212 CEA/CNRS/UVSQ)

THÈSE DE DOCTORAT

CHIMIE

par

Athina-Cerise KALOGRIDIS

**Caractérisation des composés organiques volatils biogéniques
en région méditerranéenne**

Date de soutenance : 07/11/2014

Composition du jury :

Directeur de thèse :	Bernard BONSANG	DR CNRS (LSCE)
Co-directeur de thèse :	Valérie GROS	CR CNRS (LSCE)
Rapporteurs :	Nadine LOCOGE	Professeur (Ecole des Mines de Douai)
	Valérie SIMON	MCF HDR (ENSIACET)
Examineurs :	Nikolaos MICHALOPOULOS	Professeur (Université d'Heraklion)
	Laurent SALMON	Professeur (Université Paris Sud)
	Laurence GALSOMIES	Dr (ADEME)

ABSTRACT



Volatile organic compounds (VOCs) are key components in atmospheric chemistry. They participate in photochemical reactions in the lower atmosphere and thus play a major role in the formation of tropospheric ozone and secondary organic aerosols. Biogenic VOCs (BVOCs) constitute approximately 90% of global VOC emissions. In the Mediterranean region, the emissions and reactivity of BVOCs are enhanced due to high temperatures and sunny conditions. In this context, this work proposes, through intensive field campaigns, the experimental characterization of BVOCs and their oxidation products in two rural sites where the vegetation is representative of the Mediterranean region.

Within the framework of the CANOPEE program (ANR-JCJC 2011-2014) an intensive field campaign took place at the Oak Observatory of the Observatoire de Haute Provence (O3HP). Measurements of concentrations and emission fluxes were carried out in order to quantify the export of BVOC off the canopy and study in-canopy processes. High concentrations of isoprene were measured with daily maximum ambient concentrations ranging between 2-16 ppbv inside the forest. According to the emission factor of $7.2 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ determined, downy oak forest of the O3HP is one of the strongest emitters of isoprene worldwide. Evidence of direct emission of methanol was also found exhibiting an average emission rate equal to $0.3 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. One of the strengths of this work consisted in the study of transport and intra-canopy chemistry. In-canopy chemical oxidation of isoprene was found to be weak and did not seem to have a significant impact on isoprene concentrations and fluxes above the canopy.

The second field campaign is part of the ChArMEx (Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment) program. It took place on the remote site of Cap Corse, characterized by a strong diversity of plant species. The rich dataset obtained allowed the quantification and speciation of many BVOCs. A great contrast in the signature emissions was observed between the two study sites. Thus, while isoprene is responsible for over 90% of BVOCs in terms of concentrations at the O3HP, it represents only 35% of their total concentrations in Cap Corse. The remaining 65% are composed of many monoterpenes. These results have also highlighted the rapid chemistry of BVOCs and the importance of their contribution to the formation of secondary oxygenated compounds under intense photochemistry conditions, typical of the summertime in the Mediterranean basin.

Biogenic BVOCs represented the dominant hydroxyl radicals sink at the O3HP as well as in Cap Corse. In the presence of NO_x, the potential of the measured BVOCs to produce ozone has been estimated at about 10 ppbv on average.

RESUME

Les composés organiques volatils (COV) sont des composants *clé* en chimie atmosphérique. Ils participent à des réactions photochimiques dans la basse atmosphère et jouent ainsi un rôle majeur dans le cycle de l'ozone troposphérique et la formation d'aérosols organiques secondaires. A l'échelle globale, ces COV sont à 10% d'origine anthropique et à 90% d'origine biotique. Les enjeux liés aux émissions de COVB sont d'autant plus importants en région méditerranéenne en raison du potentiel d'émission élevé ainsi que des événements réguliers de pollution photochimique. Cette thèse propose, à travers deux campagnes de mesures intensives, la caractérisation expérimentale des COVB et de leurs produits d'oxydation dans deux sites ruraux représentatifs de la végétation méditerranéenne.

Dans le cadre du projet CANOPEE (ANR-JCJC 2011-2014) une campagne de mesure a eu lieu à l'Observatoire du chêne pubescent de Haute Provence (O3HP). Des mesures de concentrations et de flux d'émission ont été réalisées à l'échelle de la canopée dans le but de quantifier l'export des COVB hors canopée et d'étudier la chimie intra-canopée. Dans la forêt de l'O3HP, des concentrations en isoprène très élevées ont été mesurées, en particulier au sein de la canopée où elles ont atteint 16 ppbv les journées les plus chaudes. Selon le facteur d'émission de $7.2 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ déterminé, la forêt de chênes pubescents de l'O3HP fait partie des écosystèmes les plus fortement émetteurs d'isoprène à travers le monde. Parmi les COV oxygénés, seul le méthanol a des flux d'émission significatifs, avec un taux d'émission moyen égal à $0.3 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Un des points forts de ce travail a consisté en l'étude du transport et de la chimie intra-canopée. D'après nos estimations, les processus intra-canopée sur le site de l'OHP jouent un rôle mineur sur les flux nets d'isoprène sortant de la canopée.

La deuxième campagne de mesure s'inscrit dans le cadre du programme ChArMEx (Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment). Elle a pris place sur le site du Cap Corse, situé à distance des sources anthropiques et qui abrite une diversité d'espèces végétales. Les résultats obtenus ont permis la quantification et spéciation de nombreux COVB. Un grand contraste dans la signature des émissions de COVB a été observé entre les deux sites d'étude. Ainsi, tandis que l'isoprène est responsable de plus de 90% des COVB en termes de concentrations à l'OHP, il ne représente que 35% de leurs concentrations totales au Cap Corse. Les 65% restants sont composés de nombreux monoterpènes. Ces résultats ont également mis en évidence la chimie rapide des COVB et l'importance de leur contribution à la formation de composés secondaires oxygénés dans les conditions de photochimie intense qui caractérisent le bassin méditerranéen en période estivale.

Au Cap Corse, comme à l'O3HP, les COVB représentent le puit dominant des radicaux hydroxyles. En présence de NOx et pour des concentrations équivalentes à celles de l'OHP ou du Cap Corse, le potentiel des COVB à former de l'ozone a été évalué à 10 ppbv en moyenne.

REMERCIEMENTS

Mes remerciement vont d'abord à l'ADEME et au CEA qui ont financé ce projet ainsi que la direction du LSCE pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe de Chimie Atmosphérique Expérimentale.

Ce manuscrit est l'aboutissement de nombreuses collaborations et n'aurait pas été le même sans l'aide de plusieurs personnes que je souhaiterais ainsi remercier.

Ma plus grande gratitude va à ma directrice de thèse, Valérie Gros, pour ces qualités scientifiques, sa disponibilité et pour la confiance qu'elle m'a si rapidement accordée. Je la remercie pour m'avoir ouvert la porte à de nombreuses expériences et collaborations scientifiques et surtout pour son soutien dans les moments les plus difficiles.

Je souhaite également remercier Bernard Bonsang qui m'a aidé tout au long de ces trois années avec ses conseils et ses encouragements, mais aussi en participant activement aux expérimentations. Sa positivité a permis d'affronter les différentes campagnes de mesures avec sérénité et confiance et d'en faire des moments de plaisir plutôt que d'angoisse.

Merci aux coordinateurs des projets CANOPEE, ChArMex, et FAME, Juliette Lathière, François Dulac et Nikos Mihalopoulos respectivement, qui ont rendu possible la réalisation des différentes campagnes de mesure à travers lesquelles j'ai pu expérimenter le plaisir du travail sur le terrain avec pour bureau la forêt de l'Observatoire de Haute Provence ou encore les montagnes de Crète ou du Cap Corse.

Je remercie chaleureusement Valérie Simon, Nadine Locoge, Nikos Mihalopoulos, Laurence Galsomies et Laurent Salmon pour leur lecture attentive et leur participation à mon jury de thèse.

Je suis bien évidemment très reconnaissante envers tous mes collègues du LSCE qui ont contribué à la réalisation de ce travail. Merci à Christophe Boissard pour ses apports sur le projet CANOPEE, Jean Sciare sur ChArMex, Dominique Baisnée et Nicolas Bonnaire pour leur savoir-faire technique et leur aide précieuse sur le terrain. Merci à Roland, « the golden finger », pour m'avoir transmis ses connaissances sur le PTR-MS, pour avoir faire quelques nuits très courtes afin de mettre en œuvre les instruments à Finokalia et pour les nombreux cafés partagés! Merci à Jean-Yves Petershmitt d'avoir été si patient avec moi lors de l'apprentissage du langage Python, pour les bons CDs de musique qui m'ont accompagné pendant la rédaction ainsi que les nombreuses douceurs pendant les pauses-gouters.

Je remercie très sincèrement Benjamin Loubet de l'INRA de Grignon, Ben Langford et Eiko Nemitz du CEH d'Edimbourg pour nous avoir si ouvertement transmis leur connaissance (et leurs algorithmes !) pour la mesure des flux ! Un grand merci à Maria Kanakidou et Nikos Daskalakis de l'Université d'Heraklion pour leur accueil, leur hospitalité et le temps qu'ils m'ont consacré pour l'apprentissage du modèle 1-D. Merci à Elena Ormeño et Catherine Fernandez de l'IMBE pour leur collaboration et leurs nombreuses relectures. Merci à toutes les équipes qui ont participé à la campagne ChArMEx, et notamment à l'équipe des Mines de Douai, pour le partage des données. Je tiens à remercier également Sophie Szopa qui s'est beaucoup intéressée à mon travail, qui m'a aidé dans les choix à faire concernant la modélisation et dont les précieux conseils ont contribué à la bonne préparation de ma soutenance de thèse.

Merci à mes collègues et amis du LSCE. Merci à Jean-Eudes et Vincent pour les bons moments passés au bureau et ceux passés sous le soleil corse (par contre les photos go-pro je retiens..), à José, avec qui nous avons partagé de beaux moments sous le ciel pluvieux de Finokalia, à Mickael qui m'a beaucoup manqué depuis son départ en Italie. Merci à Anne-cyrielle : à nous deux, nous avons prononcé le mot « isoprène » plusieurs millions de fois ! Merci aussi à Giovanni, Martha, Ingha et Jonathan pour tous les bons moments partagés. Ευχαριστώ Νίκο !

Je tiens tout particulièrement à remercier Nora, mon amie italienne, qui avec son arrivée au labo m'a rapporté un peu de soleil méditerranéen ! « E Cherry, What a story !!!! »... ringrazio molto Nora .Non si verificano ogni giorno persone come te . Sappiate che il mio soggiorno a Parigi sarebbe stato molto meno divertente senza di te !

Merci à tous mes bons amis qui ont toujours été là et qui, je sais, le resteront toujours. Je remercie en particulier mes plus grandes amies et amies d'enfance qui m'ont fait me sentir chez moi à Paris : Emilie, Constance, Ioanna et Elena (on se retrouvera bientôt toutes ensemble à Athènes, promis !), mais aussi les belles rencontres depuis mon arrivée en France : je pense particulièrement à Alex, Kaveh, Pascal, Noah et Ariane.

Merci à Hélène et André pour leur gentillesse et pour leur aide qui a fait du pot de soutenance un si agréable moment.

Vincent, *αγάπη μου*, merci pour tout, pour être là, pour ton soutien, pour toutes ces belles années et celles à venir.

Et enfin, mais avant tout, je remercie mes parents, ma sœur préférée, ma grand-mère Estelle et mes poupées Estelle et Lilas pour tout ce qu'ils m'ont appris et tout l'amour qu'ils me donnent au quotidien.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	21
Chapitre 1	25
COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS BIOGENIQUES EN REGION MEDITERRANEENNE : ETAT DE L'ART	25
1. Les Composés organiques volatils biogéniques	27
1.1. Principaux COVB	27
1.2. Synthèse et Emission des COVB	29
1.3. Devenir des COVB dans l'atmosphère	36
1.4. Rôle des COVB en Chimie atmosphérique	48
2. COV biogéniques en région méditerranéenne	51
2.1. Présentation du bassin méditerranéen	51
2.2. Les COVB en Méditerranée	56
2.3. Etude sur les impacts des COVB dans le bassin méditerranéen	63
3. Positionnement de la thèse et Objectifs	65
Chapitre 2	67
METHODES DE MESURE DES COV ET ANALYSE DES DONNEES	67
1. Instruments analytiques pour la mesure des COV	69
1.1. Spectrométrie de masse par réaction de protonisation	69
1.2. Chromatographie gazeuse - détection par ionisation de flamme	76
1.3. Mesure du formaldéhyde par la méthode de Hantzsch	79
2. Méthodes de mesure des flux de COV	81
2.1. Méthodes Micro-météorologiques	81
2.2. Echanges gazeux à l'échelle de la branche - Méthodes des chambres d'enfermement	85

3. Présentation des campagnes de mesure	86
3.1. La Campagne CANOPEE 2012	86
3.2. Campagne ChArMEx SOP	101
3.3. Campagnes de mesure complémentaires	111
4. OUTILS NUMERIQUES	113
4.1. Outils pour l'analyse descriptive des données	113
 Chapitre 3	 117
<i>ETUDE DES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS BIOGENIQUES DANS UNE FORET DE QUERCUS PUBESCENS</i>	117
1. Présentation du projet CANOPEE	119
1.1. Objectifs	119
1.2. Organisation de la campagne CANOPEE 1	119
2. Mesure des COVB à l'échelle de la branche	120
3. Concentrations et flux d'isoprène et de COV oxygénés	122
4. Conclusions et Nouveaux axes de recherches	148
 Chapitre 4	 151
<i>CARACTERISATION DES COVB ET LEURS PRODUITS D'OXYDATION DANS UN SITE MARIN MEDITERRANEEN : CAS DU CAP CORSE.</i>	151
1. Présentation de l'étude : Contexte et Objectifs	153
2. Description du site d'étude	154
2.1. La station du Cap Corse, « supersite » de ChArMEX SOP 2013	154
2.2. Géographie et climat du Cap Corse	154
2.3. Description des habitats naturels du Cap Corse	155
3. Matériel et Méthodes	158
4. Conditions météorologiques et dynamique de la couche limite atmosphérique	159
4.1. Météorologie : température, ensoleillement et vents	159
4.2. Dynamique de la couche limite	160
5. Niveaux des oxydants atmosphériques	161
5.1. Ozone	161
5.2. OH et radicaux peroxydes	162
5.3. NO ₃	162
5.4. Durées de vie des COV pendant ChArMEx	163
6. Résultats : Analyse descriptive des données de COV	164
6.1. Présentation du jeu de données	164
6.2. Les composés primaires anthropiques	165
6.3. Les COVB primaires (Isoprène et Monoterpènes)	168
6.4. Les composés oxygénés (COVO)	174
	10

7. Discussion	181
7.1. Contribution biogénique à la formation de COVO	181
7.2. Etude des relations entre COVB et leurs premiers produits d'oxydation	190
7.3. Contribution de l'isoprène à la formation de HCHO.	197
8. Conclusions du Chapitre 4.	200
 Chapitre 5	 203
IMPACT DES COVB SUR LA QUALITE DE L'AIR AU CAP CORSE ET A L'OBSERVATOIRE DE HAUTE PROVENCE	203
1. L'O₃HP et le Cap Corse : deux sites fortement émetteurs en COVB	205
2. Etendue de l'oxydation à l'OHP et au Cap Corse	207
3. Contribution de l'isoprène à la formation de HCHO	208
4. Réactivité photochimique des COVB	210
5. Importance des COVB dans la production d'ozone	212
5.1. Régimes de production d'ozone	212
5.2. Contribution des COVB à la formation d'ozone	214
6. Perspectives d'étude: impact des COVB à la formation <i>in-situ</i> d'aérosols organiques secondaires (AOS)	219
6.1. Indications de formation d'AOS biogéniques à l'OHP	219
6.2. Indications de formation d'AOS biogéniques au Cap Corse	220
7. Conclusions du Chapitre 5	221
	223
CONCLUSION et Perspectives	223
BIBLIOGRAPHIE	227
ANNEXES	245
Annexe 1 : Composition de l'étalon interne gazeux de l'unité de calibration GCU	245
Annexe 2 : Composition de l'étalon gazeux NPL (National Physics Laboratory, UK)	246
Annexe 3 : Préparation des solutions liquides pour la mesure du Formaldéhyde	247
Annexe 4 : Variabilité des émissions de COVB d'une forêt méditerranéenne mixte, avec un focus sur le chêne pubescent. (Article publié sous ACP Discussions)	248
Annexe 5 : <i>Supplementary material</i> de l'article: « Concentrations and fluxes of isoprene and oxygenated VOCs at a French Mediterranean oak forest. C. Kalogridis et al., Atmos. Chem. Phys., 14, 10085-10102, 2014 »	250
Annexe 6 : Tableau de corrélations des variables mesurées au Cap Corse	255
Annexe 7 : Modélisation 1-D	256

TABLE DES ILLUSTRATIONS

CHAPITRE 1

FIGURE 1. 1	Mécanisme simplifié de la synthèse des isoprenoïdes dans les plantes.	30
FIGURE 1.2	Dépendance des émissions de COVB à la lumière et à la température	32
FIGURE 1.3	Mécanisme général de l'oxydation des COV dans l'atmosphère	38
FIGURE 1.4	Schéma de l'oxydation de l'isoprène par le radical OH	39
FIGURE 1.5	Premières étapes du mécanisme réactionnel Isoprène + OH	40
FIGURE 1.6	Schéma du mécanisme de décomposition des radicaux alkoxydes (ISOPO) en présence de NO	41
FIGURE 1.7	Rendements de MVK et MACR en fonction des ratios de HO2/ISOROO	43
FIGURE 1.8	Schéma du mécanisme d'oxydation de l' α -pinène par les radicaux hydroxyles OH.	44
FIGURE 1.9	Temps de résidence dans l'atmosphère d'une sélection de COV biogéniques et oxygénés.	48
FIGURE 1.10	Diagramme Isoplèthe de l'ozone.	49
FIGURE 1.11	Quelques exemples de végétation méditerranéenne	52
FIGURE 1.12	Bassin Méditerranéen à la confluence de plusieurs déversoirs de la pollution	53
FIGURE 1.13	Répartition spatiale de l'ozone dans la basse troposphère en Méditerranée en été 2008, issue des observations satellitaires par synergie multispectrale des mesures de sondeurs GOME-2 dans l'UV	54
FIGURE 1.14	Variations moyennes des températures de l'air en été (°C) - 2070-2099 vs. 1961-1990	55
FIGURE 1.15	Taux d'émissions moyens d'isoprène et des monoterpènes totaux pour 40 espèces méditerranéennes.	57
FIGURE 1.16	Densité d'émission de COVB par unité de surface pour différents pays Européens	60
FIGURE 1.17	Concentrations typiques d'isoprène et monoterpènes enregistrés dans différents sites ruraux ou sites de fonds méditerranéens en saison printanière ou estivale	61
FIGURE 1.18	Différence relative (en %) des concentrations d'ozone moyennées pour le mois de Juillet et août 2006, simulées avec et sans émissions de COVB	64

CHAPITRE 2

FIGURE 2.1. Représentation schématique du PTR-MS	69
FIGURE 2.3 Représentation schématique de la trajectoire des ions dans le quadripôle.	71
FIGURE 2.4 Classement d'une sélection de composés en fonction de leur affinité protonique	72
FIGURE 2.5 Chromatogramme du mélange de la bouteille NPL à 4 ppbv de chaque composé.	77
FIGURE 2.6 Mécanisme réactionnel de dérivatisation du formaldéhyde - Réaction de Hantzsch	79
FIGURE 2.7 Circuit de l'échantillon gazeux ou liquide pour la mesure de formaldéhyde	79
FIGURE 2.8 Séries de données disjointes du signal brut de la masse m/z 69.0 du PTR-MS et de la vitesse verticale du vent pendant la campagne CANOPEE.	83
FIGURE 2.9 Mesure séquentielle d'une sélection de masses pendant un cycle d'analyse PTR-MS.	83
FIGURE 2.10 Schéma descriptif de la stratégie expérimentale adaptée pendant la campagne CANOPEE	86
FIGURE 2.11 Montage d'échantillonnage de l'air pour la mise en œuvre de la mesure de flux de COV par DEC et la mesure de flux de vapeur d'eau par la méthode EC pendant la campagne CANOPEE	87
FIGURE 2.12 Résultats de la calibration multipoints de la GC-FID à partir d'un étalon d'isoprène. (gauche) Droite d'étalonnage de la GC-FID pour la mesure d'isoprène (droite) Pics d'isoprène obtenus lors de la calibration multipoints	88
FIGURE 2.13 Ecarts entre l'aire des pics d'isoprène de chaque injection NPL avec l'aire moyenne.	89
FIGURE 2.14 Cycle de mesure d'une heure du PTR-MS, alternant entre mode « flux » et mode « scan ».	90
FIGURE 2.15 Résultats de la calibration multipoints du PTR-MS par l'étalon interne de la GCU. Données brutes en fonction des concentrations théoriques	91
FIGURE 2.16 Droites d'étalonnage de la calibration multipoints du PTR-MS par l'étalon de la GCU	92
FIGURE 2.17 Coefficient de variation du signal normalisé en fonction de la concentration.	92
FIGURE 2.18 (Haut) Séries de données de l'isoprène mesuré simultanément par le PTR-MS et la GC-FID, le 17/06/2012 à 10 m au-dessus du sol. (Bas). Droite de régression entre les mesures GC-FID et PTR-MS.	94
FIGURE 2.19 Résultats de la fonction de covariance appliquée aux données enregistrées pendant la campagne CANOPEE	95
FIGURE 2.20 (Gauche) Séries de données de la masse m/z 37 enregistré par le PTR-MS et de la concentration en vapeur d'eau enregistrée par l'IRGA. (Droite). Droite de régression linéaire entre la masse m/z 37 et la concentration en vapeur d'eau.	97
FIGURE 2.21 (Gauche) Séries de données de flux de chaleur latente mesurés par la méthode DEC (couplage PTR-MS – anémomètre) et par la méthode de référence (couplage IRGA- anémomètre). (Droite) Régression linéaire entre les flux de vapeur d'eau mesurés par les deux méthodes.	98
FIGURE 2.22 Chambre dynamique en Téflon utilisée pour la mesure des taux d'émission de COVB à l'Observatoire du chêne pubescent (O ₃ HP) de l'Observatoire de Haute Provence.	98
FIGURE 2.23 Séries temporelles des concentrations d'isoprène (m/z 69.00) et méthanol (m/z 33.00) mesurés alternativement par PTR-MS à l'intérieur d'une chambre dynamique vide et dans l'air ambiant	99
FIGURE 2.24 Déroulement temporel de la campagne CANOPEE.	99
FIGURE 2.25 Photographie du montage pour la mesure des flux de COVB. Mât de 10m, situé au cœur d'une forêt de chêne blanc (O ₃ HP : Oak Observatory à l'Observatoire de Haute Provence), sur lequel étaient fixés les lignes de prélèvement de l'air ainsi que l'anémomètre sonic pour la mesure du vent.	100
FIGURE 2.26 Représentation graphique des écarts entre l'aire des pics d'isoprène et d'acétylène de chaque injection NPL avec l'aire moyenne.	105
FIGURE 2.27 Chromatogramme du 21 Juillet 2013 obtenu par la GC-FID airmoVOC C2-C6.	105
FIGURE 2.28 Droites d'étalonnages obtenues multipoints de l'instrument AL -4021 par un étalon gazeux externe.	106
FIGURE 2.29 Droites d'étalonnages obtenues après calibration liquide de l'analyseur AL -4021	107
FIGURE 2.30 Signal brut du formaldéhyde pendant la période du 20 au 22 Juillet	107
FIGURE 2.31 Intercomparaison de trois chromatographies gazeuses et du PTR-tof-MS pour la mesure d'isoprène. (Gauche) Séries temporelles (Droite) Droite de régression GC vs PTR-tof-MS	108
FIGURE 2.32 Séries temporelles des mesures des différentes espèces de la famille des monoterpènes mesurés par prélèvement sur cartouches puis analyse GC-MS en différé. Somme des monoterpènes mesurés par PTR-MS.	109
FIGURE 2.33 Séries de données de l' α -pinène, β -pinène et limonène mesurés par cartouches et par chromatographie gazeuses en ligne.	109
FIGURE 2.34 Frise temporelle représentant le taux de fonctionnement de chacun des instruments.	110

FIGURE 2.35	Matrice graphique représentant l'ensemble des corrélations possibles entre quatre variables X_i	114
-------------	---	-----

CHAPITRE 3

FIGURE 3.1	Chambre dynamique en Téflon® enfermant une branche de chêne blanc	120
FIGURE 3.2	Concentrations en isoprène mesurées par PTR-MS en sortie d'une chambre dynamique enfermant une branche de chêne blanc. Lumière et rayonnement photosynthétique à l'intérieur de la chambre	120
FIGURE 3.3	Concentrations en COVB mesurés par PTR-MS à l'intérieur et à l'extérieur d'une chambre enfermant une branche de chêne blanc. Expérience réalisée au 1 juin 2012.	121
FIGURE 3.4	Taux d'émission (ER) diurnes relatifs des COVB mesurés pour le chêne pubescens et l'érable de Montpellier.	121
FIGURE 3.5	(R. Forkel, KIT, communication personnelle).	148

FIGURES DE L'ARTICLE :

Figure 1	Seasonal variation of isoprene concentrations (3 m above ground) at the O ₃ HP, May 2011 to December 2011 and from April 2012 to June 2012. Measurement derived from cartridge samples and analysed by GC-MS.	135
Figure 2	(left) Satellite photo of the Observatoire of Haute Provence. The red star represents the location of the measurements. Wind rose: Wind direction origins (%) from the 4 th until the 17 th June 2012. (right) Location of the O ₃ HP in the southeast of France. 24 hours duration backward trajectories ending at 00.00 UTC 14 Jun 12 (NOAA HYSPLIT MODEL)	136
Figure 3	Time series of VOCs and meteorological parameters recorded from 4 th to 16 th June. Benzene (m/z 79), toluene (m/z 93), methanol (m/z 33), acetaldehyde (m/z 45), acetone (m/z 59), sum of acetic acid and glycoaldehyde (m/z 61), total monoterpenes (m/z 137) and isoprene (m/z 69) were measured by PTR-MS above the canopy along with temperature and wind direction. Isoprene inside the canopy (2 m a.g.l) was measured by online GC-FID from 4 th - 17 th June	137
Figure 4	Relationship between daytime isoprene mixing ratios (ppbv) and air temperature (°C). Datapoints and fit lines in green and blue correspond to measurements at 10 m and 2 m height respectively.	138
Figure 5	Time series of MVK+MACR, methanol and isoprene fluxes along with friction velocity and PAR measured above the canopy from the 4 th June to the 16 th of June. Flux error bars show \pm standard deviation of the covariance for t_{lag} far away from the true lag (+150-180 s).	139
Figure 6	Time series of MVK+MACR and isoprene concentrations, [MVK+MACR]/isoprene ratio (daytime dataset and whole dataset) along with friction velocity above the canopy of the O ₃ HP.	140
Figure 7	Isoprene fluxes against the combined temperature and light scaling factors :	144
Figure 8	Averaged diel cycles of isoprene concentrations and [MVK+MACR]/isoprene ratio measured above the canopy of the O ₃ HP from the 4 th June to the 16 th of June. Vertical bars do not show error but standard deviation to the mean value.	146

CHAPITRE 4

FIGURE 4. 1 (gauche) :	Image satellite de la Corse et de ses reliefs. Le Cap Corse est entouré en rouge. (droite) Distribution des vents à Ersa du 06 juin 2012 au 06 juin 2013 (données issus de la base de données CharMEx).	154
FIGURE 4. 2 (gauche)	Sylvoecorégions corses (droite) Catégorie de forêts par surface en Corse orientale	155
FIGURE 4. 3 (gauche)	Forêt de chênes verts au Cap Corse (droite) Maquis de genêts, bruyères et cistes de Montpellier, Pointe du Cap Corse © P. Huchette	155
FIGURE 4. 4	Cartographie des formations végétales en Corse Orientale. (Source : Inventaire National Forestier)	156
FIGURE 4. 5	Haut : Température, vitesse et direction des vents enregistrés à 4 m au-dessus du sol, sur la station d'Ersa. Bas : Retro-trajectoires issues du modèle NOAA HYSPLIT MODEL- Durée des trajectoires : 24 heures. 1 trajectoire/6h.	159

FIGURE 4. 6	. Hauteur des couches atmosphériques représentées par les transitions dans le contenu en aérosols (ASL : above sea level). Résultats des données du LIDAR situé à Bastia. (Source : Jean-Leon Laboratoire d'Aérodologie).	160
FIGURE 4. 7	Gauche : Séries temporelles des teneurs en ozone (ppbv) mesurées sur le site du Cap Corse, du 16 juillet au 05 août 2013 (source : François Gheusi, Laboratoire d'Aérodologie). Droite : Cycle diurne moyen de l'ozone ($\mu\text{g m}^{-3}$) sur différents sites en Espagne (en juillet 1996), en Grèce (moyenne sur les mois de juillet-août de 1996-1999) et au Cap Corse (été 2013). Ce graphique a été produit à partir des données de la campagne ChArMEx et des graphiques publiés par Kalabokas and Repapis, (2004) et Millán et al., (2000).	161
FIGURE 4. 8	Gauche : Série temporelle des concentrations des radicaux hydroxyles mesurés par SMIC. Droite Concentrations OH et rayonnement solaire le 02 août 2013. (Les données des radicaux OH sont préliminaires, source : A.Kukui, LPC2E)	162
FIGURE 4. 9	Part relative des composés biogéniques, anthropiques et oxygénés du 12 au 30 juillet 2013 au Cap Corse (gauche) calcul réalisé à partir des moyennes sur l'ensemble des données (droite) et sur les données de jour.	164
FIGURE 4. 10	Séries temporelles des oxydes d'azote.	165
FIGURE 4. 11	Profils journaliers de l'acétylène et du monoxyde de carbone	166
FIGURE 4. 12	Série temporelles de l'acétylène, et du monoxyde de carbone. (Encadré rouge : import continental, encadré vert : niveau de fond)	167
FIGURE 4. 13	Composition des COVB au Cap Corse pendant la campagne CHARMEX-2013	168
FIGURE 4. 14	Valeurs moyennes diurnes (~10-17 h) d'isoprène et de la somme des monoterpènes mesurés sur différents sites ruraux méditerranéens. Graphique construit à partir des données des sources suivantes : (a) Cette étude, (b) Pio et al., 2001, (c) Kalogridis et al. 2014, (d) Cerqueira et al., 2003 (e) Harrison et al., 2001, (f) Seco et al., 2011, (g) Kalabokas et al., 1997, (h) Liakakou et al., 2007, (i) Davison et al., 2009	169
FIGURE 4. 15	Profils journaliers de l'isoprène, des monoterpènes sous forme de boîte à moustache	171
FIGURE 4. 16	Droite de régression entre les concentrations en monoterpènes totaux et les concentrations d'isoprène (jeu de données exhaustif)	171
FIGURE 4. 17	Droites de régression entre les concentrations d'isoprène et le facteur de lumière C_L , de température C_T et la combinaison de ces deux facteurs $C_L * C_T$. Idem pour les monoterpènes	172
FIGURE 4. 18	Série de données des concentrations d'isoprène avec la température de l'air et le rayonnement	173
FIGURE 4. 19	Série de données des concentrations de la somme des monoterpènes (bas) avec la température de l'air et le rayonnement.	173
FIGURE 4. 20	Concentrations d'isoprène (droite) et monoterpènes (gauche), en fonction de la vitesse du vent.	173
FIGURE 4. 21	Boîtes à moustache symbolisant les valeurs de concentration comprises entre le 25ème et le 75ème percentile, les valeurs extrêmes (10ème et 90ème percentile) ainsi que la médiane. Les calculs ont été effectués sur l'ensemble du jeu de données.	174
FIGURE 4. 22	Comparaison des niveaux moyens, maximum et minimum de méthanol, acétone et acétaldéhyde dans cinq sites méditerranéens ruraux différents.	176
FIGURE 4. 23	Cycles diurnes des COV oxygénés à courte chaîne, moyennés à partir de l'ensemble du jeu de données.	178
FIGURE 4. 24	Séries temporelles des concentrations de méthanol, acétone, et acide formique, ainsi que de la température pour la période du 23 au 26 juin. Les encadrés rouges représentent des épisodes où les concentrations en COVO ainsi que la température augmentent pendant la nuit.	179
FIGURE 4. 25	Séries temporelles du méthanol, acétone, acide formique, formaldéhyde et acétaldéhyde. Les encadrés rouge et vert correspondent aux épisodes « anthropiques » et « biogéniques » respectivement.	180
FIGURE 4. 26	Matrice graphique représentant l'ensemble des corrélations possibles entre MVK+MACR, acide acétique+glycoaldéhyde, methylglyoxal et acide propionique + hydroxyacétone.	182

FIGURE 4. 27	Matrice graphique représentant l'ensemble des corrélations possibles entre acétone, acide formique, acétaldéhyde et méthanol.	183
FIGURE 4. 28	Représentation graphique des coordonnées factorielles après rotation Varimax.	185
FIGURE 4. 29	Haut : Série de données des concentrations et corrélation entre l'acétone et le CO pour la totalité du jeu de données. Bas : Série de données des concentrations et corrélation entra isoprène et acétone pour la période du 25/07-31/07.	187
FIGURE 4. 30	Corrélations entre acétone et composés d'origine anthropique et biogénique pour la période du 25 au 31 juillet : (a) monoxyde de carbone (traceur anthropique), $R^2 = 0.51$, (b) isoprène (émissions biogéniques) $R^2 = 0.32$, (c) combinaison linéaire du monoxyde de carbone avec l'isoprène, (d) L'isoprène et le monoxyde de carbone ne sont pas corrélés entre eux.	188
FIGURE 4. 31	Séries temporelles de l'isoprène, la somme MVK+ MACR, oxydes d'azote et température. Un sous ensemble des données (24/07-31/07) est présenté pour plus de clarté.	190
FIGURE 4. 32	(gauche) Régression linéaire entre MVK+MACR (m/z 71.0) et isoprène (m/z 69.0) mesurés par PTR-MS. Uniquement les données de jour (08-20 h) ont été prises en compte. (droite) Cycle diurne moyen de $([MVK+MACR])/[isoprène]$ pour la période du 16/07 au 05/08/2013.	191
FIGURE 4. 33	Séries temporelles de la somme des monoterpènes, de la nopinone et pinonaldéhyde mesurés par PTR-MS ainsi que de la température. Un sous ensemble des données (24/07-31/07) est présenté pour plus de clarté.	192
FIGURE 4. 34	Régressions linéaires entre nopinone et β -pinène et pinonaldéhyde et β -pinène Uniquement les données de jour (08-20 h) ont été prises en compte.	192
FIGURE 4. 35	Rendement de MVK formé après réaction de l'isoprène avec OH, en fonction du ratio $HO_2/ISORO_2$	194
FIGURE 4. 36	Teneurs mesurées en terpènes [COV] _t et ΔCOV_i moyennées pour la période du 26 au 29 juillet de 10 h à 16 h.	197
FIGURE 4. 37	Droites de régression linéaires entre le formaldéhyde et ses précurseurs potentiels : l'isoprène et les monoterpènes.	198
FIGURE 4. 38	Droite de régression entre le formaldéhyde et la MVK mesurés au Cap Corse, et rapports théoriques des rendements de production de HCHO et MVK	198

CHAPITRE 5

FIGURE 5. 1	Photographies de la forêt de chêne pubescent à l'OHP et de la végétation entourant la station des éoliennes à Ersa, au Cap Corse.	205
FIGURE 5. 2	Concentrations moyennes diurnes (10-17 h) d'isoprène et de la somme des monoterpènes mesurées au-dessus de la forêt de chênes pubescents de l'O ₃ HP pendant les campagnes CANOPEE 1 et CANOPEE 2 et au-dessus du maquis du Cap Corse pendant la campagne ChArMEx SOP.	206
FIGURE 5. 3	Concentrations moyennes diurnes (10-17 h) des COVO mesurés au-dessus de la forêt de chênes pubescents de l'O ₃ HP pendant les campagnes CANOPEE 1 et CANOPEE 2 et au-dessus du maquis du Cap Corse pendant la campagne ChArMEx SOP.	207
FIGURE 5. 4	Droites de régression entre les concentrations diurnes (10 -17 h) de MVK+MACR et isoprène obtenues à partir des mesures : (gauche) au-dessus de la canopée de l'OHP (campagnes CANOPEE 1 et 2), (droite) sur le site des éoliennes, au Cap Corse, pendant la campagne ChArMEx SOP.	208
FIGURE 5. 5	Droite de régression entre le formaldéhyde et la MVK mesurés au Cap Corse et à l'OHP (uniquement les données entre 10 h et 16 h sont prises en compte).	209
FIGURE 5. 6	Importance relative des différents groupes de COV étudiés en termes de concentrations (gauche) et de réactivité OH (droite). Les calculs sont effectués à partir des moyennes de jour (10-17 h). Pour le cas de l'OHP, les données issues de la campagne CANOPEE 1 ont été utilisées, à l'exception du formaldéhyde qui a été mesuré uniquement pendant la campagne CANOPEE 2	210
FIGURE 5. 7	Cycle diurne moyen des réactivités calculées pour chaque groupe de composés à partir des mesures de la campagne ChArMEx SOP au Cap Corse.	211

FIGURE 5. 8 Réactivité totale mesurée par la méthode CRM et réactivité totale calculée ($[COV]_i \times k_i$) à l'O ₃ HP dans le cadre de CANOPEE 2. Le diagramme circulaire indique la contribution de chaque composé ou groupe de composés à la réactivité calculée à partir des mesures effectuées au-dessus de la canopée (source: thèse N.Zannoni, LSCE).	212
FIGURE 5. 9 Cartographie de l'occupation des sols autour de la commune de Manosque et au Cap Corse. Représentation à partir de la base de données géographique CORINE land cover.	214
FIGURE 5. 10 Séries temporelles des concentrations en oxydes d'azotes : (gauche) à l'OHP et dans la ville de Manosque située à une distance de 20 km. (droite) et à Ers, ainsi que la station urbaine de Giraud et la station trafic de St Nicolas, situés à environ 30 km de la station. (sources des données pour les stations urbaines et trafic : AIRPACA et qualitairstorse).	214
FIGURE 5. 11 Concentration moyenne d'ozone (ppbv) issue de la part d'isoprène et de α - et β -pinène ayant réagi, en conditions de NO _x urbaines (gauche) et rurales (droite)	216
FIGURE 5. 12 Potentiel moyen de formation d'ozone (ppbv) calculé à partir des indices de réactivité incrémentielle et des concentrations moyennes diurnes des COV. Pour le cas de l'OHP, les données issues de la campagne CANOPEE 1 ont été utilisées, à l'exception du formaldéhyde qui a été mesuré uniquement pendant la campagne CANOPEE 2. Les estimations sont effectuées pour des cas urbains (ou semi-ruraux perturbés : COV/NO _x =4) et pour le cas de sites ruraux (non perturbés : COV/NO _x =20).	217
FIGURE 5. 13 Concentrations d'isoprène, et de l'acide méthylglycérique dans la phase particulaire, mesurés à l'intérieur de la forêt de l'OHP pendant la campagne CANOPEE 1 (données LSCE).	220

ACRONYMES ET ABBREVIATIONS



Chimie atmosphérique

COV
COVB
COVO

Composés organiques volatils
Composés organiques volatils biogéniques
Composés organiques volatils oxygénés

Nom des molécules

GLYAC
HYAC
ISOP
MACR
MEK
MGLYOX
MT
MVK
NOPI
NOx
PINA
O₃

Glycolaldéhyde
Hydroxyacétone
Isoprène
Méthacroléine
Méthyl ethyl cétone
Methylglyoxal
Monoterpènes Totaux
Méthyl vinyl cétone
Nopinone
Oxydes d'azote
Pinonaldéhyde
Ozone

Techniques Analytiques

EC
DEC
PTR-MS
SEM
QMS
GC-FID

Eddy Covariance
Disjunct Eddy covariance
Spectromètre de masse par réaction de protonisation
Secondary Electron Multiplier –détecteur PTR-MS
Quadripôle Mass Spectrometer
Chromatographie gazeuse avec une détection par ionisation de flamme

Métrologie

LD
csv

Limite de détection
Coefficient de variation

Micrométéorologie

CLA
d

Couche limite atmosphérique
Hauteur de déplacement

h_c	Hauteur de la canopée
u^*	Vitesse de frottement
w	Vitesse du vent vertical
z_0	Hauteur de rugosité

Nom des Campagnes de mesure

ChArMEx	Chemical Aerosol Mediterranean Experiment
FAME	Finokalia Aerosol Mediterranean Experiment
SOP	Special Observation Period

Nom des Laboratoires

CEH	Centre d'Ecologie et d'Hydrologie, Edinburgh
ECPL	Environmental Chemical Processes Laboratory
ICARE	Institut de Combustion Aérothermique Réactivité et Environnement
IMBE	Institut méditerranéen de biodiversité et d'écologie
INERIS	Institut national de l'environnement industriel et des risques
INRA Grignon	Institut National de la Recherche Agronomique
LA	Laboratoire d'Aérodynamique
LaMP	Laboratoire de Météorologie Physique
LISA	Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques
LPC2E	Laboratoire de physique et chimie de l'environnement et de l'espace
LSCE	Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement
MD	Mines de Douai, Lille
NPL	National Physics Laboratory

INTRODUCTION

La région méditerranéenne est reconnue pour être une région particulièrement touchée par la pollution atmosphérique. Cette pollution est due en partie à la pression anthropique des villes côtières (quelques 470 millions de riverains) ainsi que de sources plus lointaines provenant des continents limitrophes. Située à la confluence de plusieurs déversoirs naturels drainant l'air, la Méditerranée est le réceptacle de masses d'air chargées en polluants de natures variées (Lelieveld et al., 2002). Son climat constitue également un facteur aggravant. En été, les températures élevées associées au fort ensoleillement sont autant de conditions favorisant le développement des processus photochimiques, dont l'indicateur principal est l'ozone (O_3). Les seuils de concentrations d'ozone à ne pas dépasser fixés par l'union Européenne sont franchis tout au long de l'été dans l'ensemble de la région méditerranéenne (Richards et al., 2013). Le bassin méditerranéen est également considéré comme un «hot spot» du changement climatique qui, selon les prédictions, devrait subir au cours du 21^{ème} siècle un réchauffement et un assèchement très marqué (Giorgi, 2006).

Cependant, malgré les grands changements climatiques attendus au niveau régional et l'importance de la pollution troposphérique, une vision intégrée de l'état de l'environnement de l'atmosphère méditerranéenne, de ses impacts régionaux, et des évolutions récentes et futures possibles fait encore défaut. Afin de pallier ces manques, le programme ChArMeX (*Chemistry-Aerosol Mediterranean eXperiment*), développé dans le cadre du méta-programme MISTRALS (*Mediterranean integrated studies at regional and local scales*), a pour but scientifique d'étudier la pollution gazeuse et particulaire dans la partie occidentale du bassin méditerranéen pour en identifier les sources et l'impact sur la qualité de l'air (et le climat régional) à court et à long terme. En particulier, la compréhension des processus chimiques responsables de la formation d'ozone troposphérique et d'aérosols organiques secondaires (AOS) constitue un des objectifs de ce programme. A cette fin, il est nécessaire d'étudier les précurseurs de ces polluants secondaires : les composés organiques volatils (COV).

Les COV sont des composants clés en chimie atmosphérique. Ils participent à des réactions photochimiques dans la basse atmosphère et jouent ainsi un rôle majeur dans le cycle de l'ozone

troposphérique et la formation d'aérosols organiques secondaires. A l'échelle globale, les COV sont à 10% d'origine anthropique et à 90% d'origine naturelle (Guenther et al., 1995). Si la nature et la quantification des sources anthropiques est relativement bien connue, de plus grandes incertitudes demeurent quant à la spéciation et quantification des sources naturelles (Simpson et al., 1995).

En raison de la grande biodiversité et des conditions climatiques favorables, le potentiel d'émission de COVB en Méditerranée est particulièrement élevé. Ainsi, les pays côtiers du bassin méditerranéen affichent des émissions (par unité de surface) de COVB totaux 2 à 3 fois supérieures que dans le reste de l'Europe. A titre d'exemple, la France est, en raison de sa grande couverture forestière, le 2ème pays européen en termes de quantité émise de COVB (1171 kT en 2000, d'après Steinbrecher et al. 2009). Une étude récente a montré que les émissions de COVB, fortement dépendantes de la température et de l'ensoleillement, jouent un rôle parfois significatif dans les niveaux d'ozone atteints en été, lors des épisodes de pollution, dans des zones urbaines proches d'écosystèmes importants. Ils seraient ainsi à l'origine d'une augmentation de 5 à 15 ppbv des niveaux d'ozone troposphérique dans le bassin méditerranéen en été (Curci et al., 2010). Plusieurs études ont démontré que l'oxydation des monoterpènes ($C_{10}H_{16}$), des sesquiterpènes ($C_{15}H_{24}$), et, dans une moindre mesure, de l'isoprène, contribuent significativement à la formation d'aérosols organiques secondaires dans la troposphère méditerranéenne (Sartelet et al., 2012; Tsigaridis and Kanakidou, 2002). Néanmoins, de fortes incertitudes demeurent quant à la compréhension et quantification de ces phénomènes. Dans le but de mieux comprendre les processus qui contrôlent la qualité de l'air, l'ensemble de ces éléments justifie l'étude des COVB en particulier.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse dont l'objectif principal est d'apporter des données pour une meilleure caractérisation des COV biogéniques dans la région. Ainsi, ce travail de recherche repose sur des mesures de COV, effectuées pendant des campagnes de mesures intensives, dans deux sites méditerranéens ruraux. Le premier site d'étude a été la forêt de l'Observatoire de Haute Provence (campagne CANOPEE, printemps 2012), dominée par le chêne pubescent, une espèce dominante du bassin méditerranéen. Le site marin d'Ersa, situé au nord du Cap Corse, et entouré d'une végétation beaucoup plus variée (maquis, forêts de chênes vert) a, quant à lui, constitué le deuxième site d'étude lors de la campagne ChArMeX SOP à l'été 2013.

Ce travail de thèse se décline en 4 chapitres :

- Le premier chapitre consiste en un travail de recherche bibliographique permettant d'établir l'état de l'art concernant les COVB à l'échelle globale, puis plus particulièrement en région Méditerranéenne. Dans un premier temps les familles principales de COVB ainsi que leurs mécanismes de synthèse et d'émission par les plantes seront présentés. Puis, leur rôle éco-physiologique et les paramètres environnementaux contrôlant leurs émissions seront détaillés. Dans le but de d'expliquer le devenir des COVB dans l'atmosphère, l'accent sera mis sur les puits chimiques de l'isoprène et de l' α et β pinène, principaux composés étudiés dans le cadre de cette thèse. L'étude de leurs mécanismes d'oxydation sera l'occasion de présenter les composés secondaires formés (MVK, MACR, nopinone etc) et de discuter quant aux incertitudes de leurs rendements de production. Par ailleurs, les processus physico-chimiques menant à la formation d'ozone et d'AOS seront également présentés. Dans un deuxième temps, ce chapitre permettra d'illustrer le caractère unique de la région Méditerranéenne, et de l'importance d'y étudier les COVB. Une synthèse des connaissances actuelles sur la spéciation et quantification des COVB en termes d'émission ou de niveaux de concentration, ainsi que leurs impacts sur la qualité de l'air méditerranéenne sera effectuée.
- Dans le deuxième chapitre, les techniques analytiques utilisées dans le cadre de cette thèse pour la mesure des COV seront présentées. Le principe de la technique de « Disjunct Eddy Covariance » pour la mesure des flux de COV, utilisée par la première fois par notre équipe, sera également présenté. Finalement, pour chacune des campagnes de mesure, la stratégie

expérimentale et le protocole opératoire seront décrits en détail, et les performances analytiques évaluées.

- Le Chapitre III présente les mesures de concentration et flux de COV, dans le cadre de la campagne CANOPEE, au-dessus de la forêt de chêne blanc de l'Observatoire de Haute Provence. Ce chapitre sera dédié à la caractérisation des COVB en termes d'espèces émises (isoprène, terpènes, oxygénés), de quantités émises, et de niveaux de concentrations dans l'atmosphère. Les mesures de COV à l'échelle de la branche permettront d'identifier les composés majoritairement émis par les deux espèces dominantes sur le site (chêne pubescent et érable de Montpellier). Les mesures de flux de COV par la méthode de « Disjunct Eddy Covariance » permettront quant à elles de quantifier l'export des composés hors canopée pour le milieu étudié. Les composés issus de l'oxydation des COVB primaires seront également étudiés afin de discuter de l'importance des processus intra-canopée pour les forêts de type méditerranéen. Ce chapitre est présenté sous forme d'article en anglais, publié sous la référence suivante : « *Concentrations and fluxes of isoprene and oxygenated VOCs at a French Mediterranean oak forest. C. Kalogridis et al., Atmos. Chem. Phys., 14, 10085-10102, 2014* »
- Basé sur les résultats de la campagne ChArMeX SOP, le Chapitre IV portera sur l'étude des COV biogéniques et d'une sélection de composés oxygénés sur le site du Cap Corse à l'été 2013. Il permettra de documenter les niveaux et variabilité d'un grand nombre de composés mesurés pour la première fois sur un site marin du bassin méditerranéen ouest. L'étude des conditions météorologiques, de la dynamique du site et de l'origine des masses d'air permettra d'appréhender la variabilité des composés et l'impact du transport longue-distance. L'étendue de l'oxydation des COVB sera alors discutée grâce à une analyse basée sur les rapports entre COVB primaires et leurs premiers produits d'oxydation. Finalement, l'étude des corrélations entre composés permettra d'étudier la contribution des COV biogéniques à la formation de composés oxygénés (formaldéhyde, acétone etc.)
- Finalement, dans le Chapitre V, une comparaison des niveaux de COVB et des composés oxygénés obtenus en Haute-Provence et en Corse sera effectuée. A travers, ce chapitre, l'importance relative de chacun de ces composés, et leur impact sur la réactivité atmosphérique et sur leur potentiel à produire de l'ozone seront également discutés.

CHAPITRE 1

COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS BIOGENIQUES EN REGION MEDITERRANEENNE : ETAT DE L'ART

Ce chapitre passe en revue les connaissances actuelles utiles sur les composés organiques volatils, depuis l'origine de leur émission par les plantes jusqu'à leur devenir dans l'atmosphère. Il présente ensuite brièvement le bassin méditerranéen ainsi que les enjeux liés à la qualité de l'air dans la région. Enfin, il permet de faire une synthèse des connaissances sur les COV biogéniques en Méditerranée et introduire les objectifs scientifiques de ce travail de recherche.

1. Les Composés organiques volatils biogéniques	27
1.1. Principaux COVB	27
1.2. Synthèse et Emission des COVB	29
1.2.2. Mécanismes de synthèse des isoprenoïdes par les plantes	30
1.2.3. Libération foliaire des COVB	31
1.2.6. Inventaires d'émissions des COVB	33
1.3. Devenir des COVB dans l'atmosphère	36
1.3.2. Processus de chimie intra-canopée	48
1.4. Rôle des COVB en Chimie atmosphérique	48
1.4.1. Modification du cycle d'ozone troposphérique par action des COV	48
1.4.2. COVB : Précurseurs d'aérosols organiques secondaires	50
2. COV biogéniques en région méditerranéenne	51
2.1. Présentation du bassin méditerranéen	51
2.1.1. Géographie et Climat	51
2.1.2. La Méditerranée : un « hot spot » de la biodiversité végétale	52
2.1.3. Pression anthropique en Méditerranée	52
2.1.4. La Méditerranée : carrefour de la pollution continentale	53
2.2. Les COVB en Méditerranée	56
2.2.1. Estimation des émissions à l'échelle du végétal	56
2.3. Etude sur les impacts des COVB dans le bassin méditerranéen	63
3. Positionnement de la thèse et Objectifs	65
OHP, CANOPEE 2, 2014	209

1. Les Composés organiques volatils biogéniques

1.1. Principaux COVB

Les composés organiques volatils biogéniques (COVB) sont des composés carbonés émis naturellement par la biosphère. Cette définition générale comprend un large éventail d'espèces organiques émis par la végétation, les sols et les océans, en excluant généralement le méthane, le monoxyde et dioxyde de carbone (Kesselmeier and Staudt, 1999).

La production de COV par la végétation est dominée par les émissions d'isoprénoides, famille de composés hydrocarbonés, pouvant être cycliques ou à chaîne ouverte, ayant pour formule brute $(C_5H_8)_n$.

L'isoprène, ou 2-méthyl-1,3-butadiène ($n=1$), est l'élément le plus abondamment émis par les écosystèmes à l'échelle globale. Il s'agit également de la molécule la plus volatile de cette famille. En raison de l'abondance de ses émissions, de sa grande réactivité, il est à ce jour le COVB le plus étudié aussi bien par la communauté des biologistes que par les chimistes de l'atmosphère. Les premières observations d'émission d'isoprène par les plantes datent de la fin des années 50 (Rasmussen and Went, 1965; Sanadze, 1957). Depuis lors, l'isoprène a été mesuré au niveau des feuilles et de la canopée dans des centaines d'écosystèmes à travers le monde (Atkinson, 1990; Kesselmeier and Staudt, 1999; Sanadze, 2004; Sharkey and Yeh, 2001).

Les autres isoprénoides (ou terpenoides) constituent une grande classe de composés dérivant d'unités d'isoprène à cinq carbones pouvant être assemblées et modifiées de milliers de façons. La plupart de ces composés ont des structures multi-cycliques qui diffèrent les uns des autres non seulement par les groupes fonctionnels, mais aussi de par leurs squelettes hydrocarbonés. Ils comprennent des composés connus comme les monoterpènes ($n=2$) et les sesquiterpènes ($n=3$) ainsi que des molécules plus grandes ($n=4, 5$ et 6). A ce jour, plus de 5000 structures sont connues, mais seule une quinzaine d'entre elles est prise en compte au budget atmosphérique des COVB (Geron et al., 2000).


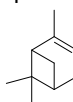
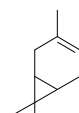
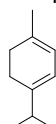


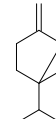
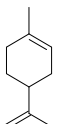
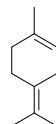
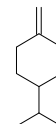
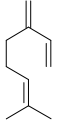
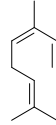
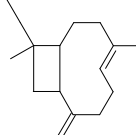
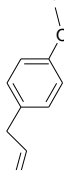

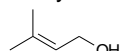
Les noms et structures des principaux COVB sont présentés dans le TABLEAU 1. 1.

Les monoterpènes ($n=2$) font partie des terpenoides les plus étudiés. Ces composés peuvent être linéaires ou cycliques. Aussi, parmi ces derniers, se distinguent les molécules dites endo- et exo-cycliques selon que la ou les insaturation(s) se situe(nt) respectivement à l'intérieur ou à l'extérieur de la structure en anneau. Dans d'autres cas, lorsque les doubles liaisons présentent ces deux caractéristiques, le monoterpène est dit combiné. Ces composés aromatiques sont responsables des odeurs des plantes. C'est par exemple aux monoterpènes appelés limonènes que les agrumes doivent leur parfum caractéristique.

Les sesquiterpènes ($n=3$) sont une composante majeure des huiles essentielles stockées par certaines plantes, en particulier les arbres à feuilles larges. Ils font partie des COVB ayant été les moins étudiés à ce jour. Cela s'explique à la fois par leur mise en évidence plus récente, et par les contraintes sur leur détermination analytique liées à leur très forte réactivité.

Enfin, certains composés oxygénés ($\neq C_5H_8$) $_n$ sont également regroupés dans la famille des terpènes, tels que le methylchavicol et l' α -thujène.

TABLEAU 1. 1 Noms et structures des principaux COVB (adapté de Steiner and Goldstein, 2007)

Famille de COVB	Exemples de structures		
ISOPRENOIDES (C ₅ H ₈) _n			
n=1 ; C ₅ H ₈	Isoprène 		
Monoterpènes : n=2 ; C ₁₀ H ₁₆ Endocyclique ¹	α-pinène 	Δ ³ - Carène 	α-terpinène 
Exocyclique ²	β-pinène 	Camphène 	Sabinène 
Combinaison ³	Limonène 	Terpinolène 	β-phellandrène 
Ouvert	Myrcène 	Cis-Ocimène 	
Sesquiterpènes : n=3 ; C ₁₅ H ₂₄	β-Caryophyllène 		
Terpenoides oxygénés	Methylchavicol 		
COVO			
	Methanol H ₃ C-OH	Acetone 	Methylbutenol 

¹ double liaison à l'intérieur du cycle ; ² double liaison à l'extérieur du cycle ; ³ doubles liaisons à l'intérieur et à l'extérieur du cycle

Parmi les autres composés d'origine biogénique, on distingue divers composés oxygénés (COVO), comprenant le méthanol, l'éthanol, le méthylbutanol (MBO), le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acétone entre nombreuses autres molécules. Alors que les COVO sont connus depuis de nombreuses décennies pour être émis par la végétation (Fall, 1999), ils étaient peu étudiés en raison de contraintes analytiques, et il a été longtemps considéré que leur rôle était limité dans la chimie de l'atmosphère. Depuis le début du 21^{ème} siècle, les développements technologiques, en particulier la spectrométrie de masse par transfert de protons (décrite par Lindinger et al., 1998), ont facilité leur mesure. Depuis lors, un intérêt croissant leur a été accordé et leur contribution au budget atmosphérique a fait l'objet de nombreuses études (Goldstein and Schade, 2000; Jacob et al., 2002, 2005; Schade and Goldstein, 2001; Schade et al., 2011; Seco et al., 2007; Singh et al., 2004).

1.2. Synthèse et Emission des COVB

1.2.1. Sources naturelles des COV

La végétation terrestre est la source principale de COV biogéniques (TABLEAU 1. 2). En particulier, les émissions par les arbres représentent environ 75% des COVB émis dans l'atmosphère à l'échelle globale (Guenther et al., 1995). L'isoprène est essentiellement produit par les arbres feuillus, tandis que les monoterpènes sont essentiellement produits par les résineux ou conifères. En outre, les forêts de conifères peuvent représenter une fraction importante des émissions en COVO (Jacob et al., 2002, 2005; Seco et al., 2007). En dépit du nombre limité d'études portant sur les émissions de COVB par les arbustes, ces derniers sont également considérés comme une source non négligeable de COVB (Guenther et al., 1995). En particulier, dans des écosystèmes de type méditerranéens, certains monoterpènes comme l' α -pinène, le β -pinène et le limonène sont émis en grande quantité (Owen et al., 2001). D'autres organismes végétaux, y compris les fougères et les mousses émettent également de l'isoprène (Evans et al., 1985; Steiner and Goldstein, 2007). Des études plus récentes, ont également mis en évidence une augmentation des émissions, notamment en composés oxygénés lorsque les feuilles des plantes subissent un stress « mécanique » ou sont endommagées. Ainsi, des émissions accrues de COVO et monoterpènes ont été observées lors des périodes de coupe des espèces cultivées (Holopainen and Gershenzon, 2010; Jardine et al., 2009; Kirstine et al., 1998; Loreto et al., 1998).

TABLEAU 1. 2 Estimation des taux d'émissions (Tg C an⁻¹) des COV biogéniques à l'échelle globale

Sources	Isoprène	Monoterpènes	COVO réactifs ^a	COVB Totaux ^b
Forêts	372	95	177	821
Cultures Crops ?	24	6	45	120
Arbustes	103	25	33	194
Océans	0.1	0	2.5	5
Autres	4	1	2	9
Total Naturelles	503	127	260	1150

^a COVO dont le temps de résidence dans l'atmosphère est inférieur à 1 jour

^b COVB totaux incluent d'autres COVO non réactifs

Source: Guenther et al. (1995).

Les océans peuvent également contribuer aux flux globaux de COV biogéniques mais cet apport reste très minoritaire en comparaison avec la végétation terrestre. En effet, dans la couche de surface de

l'océan, les gaz réactifs produits sont essentiellement des hydrocarbures et des composés soufrés (hydrogène sulfuré et surtout sulfure de diméthyle ou DMS). L'isoprène est aussi produit par les fonds marins, notamment sous forme de sous-produit issu de l'activité du phytoplancton et des algues (Bonsang et al., 1992; Broadgate et al., 2004). A titre d'exemple, les émissions marines d'isoprène dans le bassin méditerranéen ouest sont estimées entre 1.10^8 et 6.10^9 moléc $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, c'est-à-dire plus de deux ordres de grandeurs inférieurs aux flux de la biosphère terrestre dans la région (Liakakou et al., 2007). L'isoprène a également été mesuré dans les profondeurs de l'océan arctique, avec des concentrations maximales entre -10 et -40m de profondeur en lien direct avec l'abondance de la biomasse du phytoplancton (Tran et al., 2013). Les émissions mondiales d'isoprène océaniques ont été récemment estimées à 0.1 Tg C an^{-1} soit moins de 0.025% des émissions totales d'isoprène (Palmer and Shaw, 2005). Les émissions totales en hydrocarbures légers (2 à 5 carbones) par les océans sont quant à elles estimées à $\sim 2.1 \text{ Tg C an}^{-1}$ (Bonsang et al., 1992; Shaw et al., 2010).

Dans la suite du chapitre, la discussion sur les émissions de COV biogéniques sera axée exclusivement sur les émissions par la végétation terrestre qui représentent la grande majorité des émissions de COV biogéniques.

1.2.2. Mécanismes de synthèse des isoprenoïdes par les plantes

Les COVB sont synthétisés à l'intérieur des cellules des plantes selon des mécanismes étroitement associés à leur métabolisme. La synthèse des isoprenoïdes a lieu au sein d'organes appelés plastides. Les cellules de ces organes sont essentielles pour la photosynthèse, car elles contiennent les chloroplastes. A partir des substrats primaires de la photosynthèse, deux molécules clés pour la synthèse des isoprenoïdes sont formées : l'IsopenténylPuroPhosphate (IPP) et son isomère la diméthylallyle diphosphate (DMAPP). C'est alors, qu'à travers un processus enzymatique (déclenché par l'enzyme isoprène synthase) que l'isoprène est formé. Tous les terpénoïdes proviennent de mêmes précurseurs IPP et DMAPP assemblés et modifiés de milliers de façons (Dewick, 1999). Comme illustré en FIGURE 1. 1, l'unité de départ pour la synthèse des monoterpènes (puis des sesquiterpènes) est obtenue par addition d'une seconde (puis troisième) unité IPP au DMAPP.

L'efficacité de production cellulaire des isoprenoïdes et leurs émissions dépendent de la quantité et de l'activité de cette enzyme, laquelle est directement influencée par la température et la lumière.

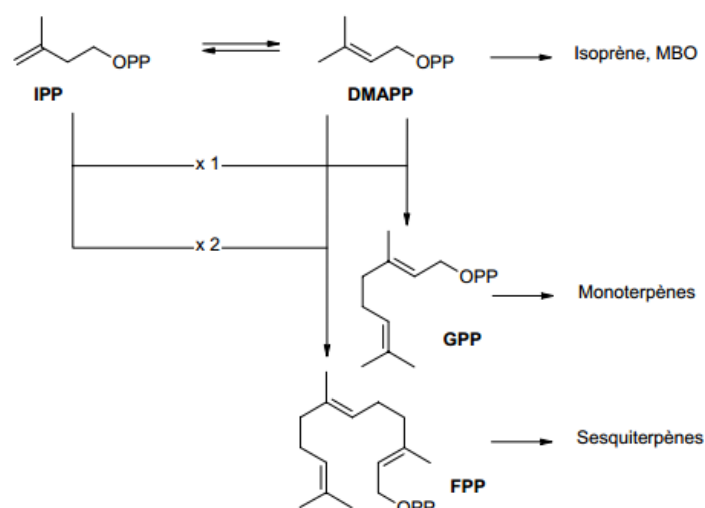


FIGURE 1.1 Mécanisme simplifié de la synthèse des isoprenoïdes dans les plantes (Source : Mahmoud and Croteau 2002).

1.2.3. Libération foliaire des COVB

Après leur production, les COVB doivent vaincre les contraintes physiologiques et se déplacer depuis les espaces d'air inter-cellulaires et les structures de stockage vers l'atmosphère. On distingue 3 processus de libération des COV : la diffusion à travers les stomates, la diffusion à travers les cuticules ou les parties ligneuses de la plante et la libération via les structures de stockage des plantes.

Le processus fondamental qui gouverne l'émission des COV comme l'isoprène, est la diffusion. En effet, l'émission est le résultat d'un gradient positif de concentration entre les cellules de la feuille (fortes concentrations) et l'air autour (concentrations relativement faibles). On considère que l'isoprène est libéré principalement à travers les stomates, mais de manière indépendante à l'ouverture stomatique. Contrairement à l'isoprène, les monoterpènes peuvent être stockés dans les organes de la plante, qui agissent comme tampon aux changements météorologiques de court terme et peuvent maintenir les émissions à peu près constantes malgré des changements dans les taux de synthèse. On suppose, que la libération des monoterpènes résulte principalement de la volatilisation à travers les structures de stockage de la plante. Certaines plantes émettent également des monoterpènes sans pour autant posséder de structures de stockage. Dans ce cas, les monoterpènes sont émis dans l'air par les stomates, comme dans le cas de l'isoprène, directement après leur synthèse (Laffineur, 2012).

1.2.4. Rôle éco-physiologique des isoprenoïdes

Les raisons et les mécanismes de la synthèse puis de l'émission dans l'atmosphère des composés organiques volatils par les plantes, est un sujet faisant débat depuis de nombreuses années. Initialement considérés comme de simples déchets métaboliques, les COV se voient aujourd'hui attribués de nombreuses fonctions éco-physiologiques. Ainsi les COV sembleraient être des agents de protection des plantes terrestres. Ils permettraient aux plantes de se défendre contre des stress biotiques, par exemple contre les attaques de pathogènes ou herbivores grâce à leur activité antimicrobienne et antifongique (Wang et al., 2013). D'autres études suggèrent que l'isoprène et les monoterpènes protégeraient l'appareil photosynthétique des plantes contre les dommages causés par le stress thermique lors d'épisodes de températures élevées et pourraient ainsi empêcher la réduction progressive de leur capacité photosynthétique (Behnke et al., 2007; Loreto et al., 1998; Singsaas et al., 1997). Enfin, les plantes à fleurs dégageraient une myriade de COV aromatiques (comme le limonène) afin d'attirer les pollinisateurs et ainsi assurer leur reproduction (Wright and Schiestl, 2009).

Malgré ces nombreuses études attribuant aux COV des fonctions éco-physiologiques importantes, la façon dont les plantes sont en mesure d'adapter leurs stratégies de défense en réponse à la fois aux stress abiotiques et biotiques est complexe. Aussi, le rôle joué par les COVB reste à préciser.

1.2.5. Contrôle environnementaux sur les émissions d'isoprenoïdes et COVO

Les taux d'émission des COVB sont très variables selon les espèces et dépendent de paramètres biotiques (métabolisme, physiologie de la plante etc.) et abiotiques (température, intensité du rayonnement solaire, humidité et autres paramètres physiques). La lumière et le rayonnement solaire sont deux facteurs importants qui contrôlent la croissance des plantes et influencent les émissions de COVB.

(a) Dépendance des émissions de COVB à la lumière et à la température

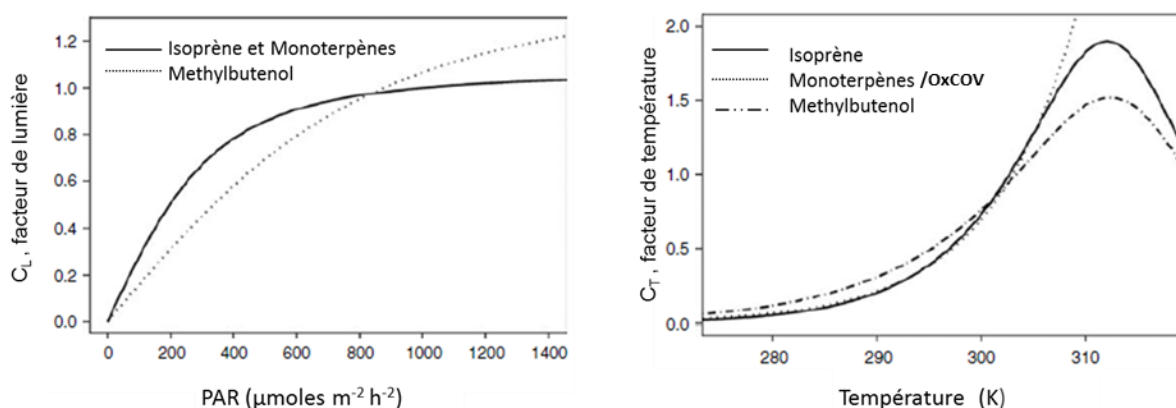


FIGURE 1.2 Dépendance des émissions de COVB à la lumière (gauche) et à la température (droite). Adapté de Steiner and Goldstein, 2007.

Les émissions de COVB sont toujours dépendantes de la température et parfois du rayonnement.

Dans le cas de l'isoprène, les émissions croissent instantanément avec l'augmentation de la température, mais au-delà d'une certaine température optimale (35-45°C), les plantes subissent un « stress thermique » et leur émission diminuent (FIGURE 1.2). Les émissions d'isoprène sont aussi fortement dépendantes du rayonnement photo-synthétiquement actif (PAR), qui désigne la bande spectrale solaire (400-700 nm) impliquée dans le processus de photosynthèse des cultures et des végétaux. La réponse des émissions d'isoprène au PAR est hyperbolique, c'est-à-dire que les émissions augmentent avec la lumière jusqu'à atteindre un niveau de saturation (FIGURE 1.2). La température et la lumière incidente influencent le potentiel d'émission des plantes également sur du plus long-terme (quelques heures à plusieurs jours) (Geron et al., 2000; Monson et al., 1994; Sharkey and Loreto, 1993; Sharkey et al., 1996). De même, il semblerait que les feuilles exposées à la lumière aient un potentiel d'émission plus important que les feuilles ombragées (Kesselmeier and Staudt, 1999; Steiner and Goldstein, 2007).

Concernant, les émetteurs de monoterpènes se distinguent généralement ceux qui possèdent un mécanisme de stockage des COV, de ceux qui n'en possèdent pas (Llusà and Peñuelas, 2000; Niinemets et al., 2004; Schurgers et al., 2009). Les émetteurs de monoterpènes ne possédant pas de mécanisme de stockage, ont une dépendance à la température et au rayonnement similaire à celle des émetteurs d'isoprène. Au contraire, les plantes possédant des structures de stockage, émettent des monoterpènes de manière indépendante au PAR. Leur dépendance à la température est aussi différente. La libération des monoterpènes des structures de stockage est contrôlée par leur volatilité, et donc par la loi d'Henry. Il en résulte que, leurs taux d'émissions ont une dépendance exponentielle à la température (FIGURE 1.2).

La dépendance des COV oxygénés à la lumière n'est pas à ce jour clairement établie. Toutefois, des émissions accrues de COVO (acétaldéhyde et hexanals) ont été observées pendant des durées très brèves, lors du passage du jour à la nuit (Graus et al., 2004; Karl et al., 2002; Loreto et al., 2006).

(b) Algorithme empirique pour la représentation de la variabilité diurne de l'isoprène.

Depuis de nombreuses années, les effets instantanés du rayonnement et de la température sur les émissions d'isoprène ont été paramétrés afin de permettre la représentation des flux d'émissions de COVB dans des outils de modélisation. (Guenther et al., 1995, 1991, 1993a). Le modèle développé

par Guenther et al (1991, 1993, 1995), permet de décrire les taux d'émission d'isoprène I ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) en fonction de la lumière et de la température instantanée, selon l'équation suivante :

$$I = I_s \times C_L \times C_T$$

- I_s ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) : le taux d'émission standard (à une température foliaire $T_s=303$ K et un PAR $L_s=1000 \mu\text{mol}(\text{photon}) \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement) pour l'espèce végétale considérée;
- C_L et C_T , facteurs correctifs micro météorologiques permettant de décrire la réponse des émissions à la température foliaire et au rayonnement. Ces coefficients micro météorologiques sont définis de la manière suivante :

$$C_T = e^{\frac{C_{T1}(T-T_s)}{RTT_s}} / \left(1 + e^{\frac{C_{T2}(T-T_M)}{RTT_s}} \right); \quad C_L = \alpha C_{L1} L / \sqrt{(1 + \alpha^2 L^2)}$$

avec $L = \text{PAR}$ en $\mu\text{mol}(\text{photon}) \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, $\alpha=0.0027 \text{ m}^2 \cdot \text{s} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$, $C_{L1}=1.066$ (sans unité), $C_{T1} = 95000 \text{ J mol}^{-1}$, $C_{T2} = 230000 \text{ J mol}^{-1}$, $T_M = 314 \text{ K}$

Plus récemment, la paramétrisation des émissions d'isoprène a été étendue dans le modèle MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature), afin de prendre en compte les variations de température, rayonnement et en humidité du sol sur le court et moyen-terme ainsi que la maturité des feuilles émettrices (Guenther et al., 2006). Cet algorithme peut être appliqué aussi aux émissions de monoterpènes, pour les plantes ayant une dépendance similaire à la température et au rayonnement. Pour les plantes possédant des structures de stockage et dont les émissions en monoterpènes sont indépendantes au rayonnement d'autres modèles ont été établis (Guenther et al., 1993a; Tingey et al., 1980).

1.2.6. Inventaires d'émissions des COVB

Depuis la découverte des émissions de COV par la végétation terrestre, une des préoccupations de la communauté scientifique a été de quantifier l'ampleur de ces émissions à de larges échelles spatiales. Les premiers inventaires à l'échelle régionale datent des années 70 et 80 et ont permis d'évaluer l'ampleur des émetteurs d'isoprène aux Etats Unis (Rasmussen, 1970; Zimmerman, 1979). C'est en 1995, que le modèle global d'émissions biotiques de Guenther et al., (1995) a été développé, modèle considéré encore aujourd'hui comme la référence pour l'établissement des inventaires d'émissions d'isoprenoïdes à l'échelle globale. Ces inventaires reposent sur les taux d'émissions mesurés à l'échelle du végétal (ou d'un écosystème), leur paramétrisation en fonction de la lumière et de la température (voir 1.2.5), ainsi que la couverture spatiale des différentes espèces végétales. D'après les estimations de Guenther et al., (1995) les émissions globales d'isoprène s'élèvent à 500 Tg C an^{-1} , contre 127 Tg C an^{-1} pour les monoterpènes. Toutefois ces estimations sont encore associées à de larges incertitudes. Ainsi, des estimations plus récentes présentent des taux d'émission d'isoprène dans une gamme beaucoup plus large, allant de 250 à 750 Tg C an^{-1} d'après Wiedinmyer et al., (2004a) et de 440 à 660 Tg C an^{-1} d'après les estimations de Guenther et al., (2006). Les toutes dernières études, ont quant à elles évalué ces émissions entre 520 - 672 Tg C an^{-1} à l'échelle globale (Sindelarova et al., 2014).

Tandis que les composés de la famille des isoprenoïdes sont issus exclusivement de sources biogéniques, la nature des sources des composés oxygénés est bien plus variée. Ils peuvent être émis directement par la végétation, les sols et les océans mais également par des sources liées à l'activité humaine, comme les procédés de combustion, l'utilisation de solvants, le trafic automobile etc. Ils peuvent aussi être issus de sources secondaires, c'est-à-dire de la photo-oxydation de

précurseurs anthropiques ou biogéniques (Seco et al., 2007). L'inventaire des émissions d'une sélection de composés oxygénés est présenté dans le TABLEAU 1.3.

La production de nombreux composés oxygénés est dominée par la source secondaire (précurseurs anthropiques ou biogéniques). C'est le cas notamment des aldéhydes et des acides. A titre d'exemple, l'acétaldéhyde a pour source majoritaire l'oxydation d'alcanes anthropiques (36-45%), tandis que le formaldéhyde est principalement issu, à l'échelle globale, de l'oxydation du méthane et de l'isoprène. Les acides acétique et formique sont quant à eux produits majoritairement par l'oxydation dans l'atmosphère des isoprenoïdes ainsi que du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde. A l'opposé, le méthanol est l'unique composé oxygéné à courte chaîne, dont la source d'émission principale est la source primaire biogénique.

TABLEAU 1. 3 Inventaire des sources des isoprenoïdes et d'une sélection de composés oxygénés.

	Sources primaires	Sources secondaires Précurseurs photochimiques	Budget global Tg C an ⁻¹	Référence
Terpenoïdes				
Isoprène	végétation terrestre (99%) océans (<<1%) autres sources naturelles (<1%)		503	Guenther et al., (1995)
Monoterpènes Totaux	végétation terrestre (>99%) autres sources naturelles (<1%)		127	Guenther et al., (1995)
OxCOV				
Méthanol	croissance des plantes (~61%) décomposition végétale (~11%) combustion biomasse (~6%) anthropique (~2%)	méthane + autres (18%)	206	Jacob et al. (2005)
Acétaldéhyde ¹	végétation terrestre (~10%) océans (~27%) combustion biomasse (~1.4%) activité humaine (~1%)	ethane + propane + n-butane + propène (~36-45%) isoprène (~3-4%), ethanol (~11%)	213	Millet et al. (2010)
Acide formique ¹	végétation terrestre (5%) bétail (~3%) sols (~3%) combustion biomasse (~2-3%) combustion de biocarburant (~2-3%) activité humaine (<1%)	isoprène + monoterpènes+ acétaldéhyde+ formaldéhyde (~77%) acétylène + éthène + propène (~2%)	54.2	Paulot et al. (2011)
Acétone ¹	végétation terrestre (~35%) décomposition végétale (~2%) océans (~27%) combustion biomasse (~5%) activité humaine (~1%)	monoterpènes+ mbo (~7%) propane (~12%), isobutane (~4%), isopentane (~5%)	~95	Jacob et al., (2002)
Ac. Acétique	végétation terrestre (~3%) combustion biomasse (~13%) combustion biofuel (~8%) activité humaine (<1%) bétail (~3%) sols (~4%)	isoprène+acétaldéhyde+ formaldéhyde (67.2%) acétylène+ éthène+ propène (~1-2%)	85.4	Paulot et al. (2011)
Formaldéhyde	végétation terrestre + activité humaine + combustion biomasse + (<1%)	méthane (~78%) autres cov (~20%)	1231	Fortems-Cheiney et al., 2012

1.3. Devenir des COVB dans l'atmosphère

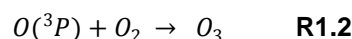
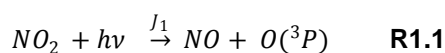
1.3.1. Puits chimiques des COVB

Le devenir d'un COV au sein de l'atmosphère est principalement régi par une suite de réactions d'oxydation le conduisant aux produits finaux CO_2 et H_2O . Ces transformations chimiques contrôlent donc le temps de résidence des COV dans le réservoir atmosphérique. En outre, elles sont également à l'origine de la présence de composés pas, ou peu, émis dans le milieu atmosphérique. La capacité oxydante de ce dernier est définie par les concentrations des différents agents oxydants. Pour la plupart des COV anthropiques, seule la dégradation par les radicaux hydroxyles est significative. En revanche, dans le cas des composés biogéniques il faut également considérer les actions de l'ozone (O_3) et des radicaux nitrates. Dans le texte qui suit, les mécanismes de déplétion chimique seront présentés, depuis la formation des oxydants jusqu'à leur réaction avec les COVB conduisant à la production de composés secondaires de 1^{ère} génération.

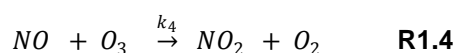
1.3.1.1. Sources d'oxydants dans l'atmosphère

(a) Présence d'ozone dans l'atmosphère propre (Cycle de Leighton)

L'ozone est un des oxydants les plus abondants dans l'atmosphère. Mais, les énergies de liaison de cet oxydant sont élevées, ce qui en fait un oxydant peu réactif et donc faible. Dans la troposphère, il est estimé qu'environ 20% de l'ozone provient du transport depuis la stratosphère. Les 80% restant résultent d'une formation photochimique dans les basses couches de la troposphère (Logan, 1985; Roelofs and Lelieveld, 1997). En outre, l'ozone se forme par la dissociation du dioxyde d'azote, qui sous l'effet du rayonnement solaire ($280 < \lambda < 430 \text{ nm}$), va former une molécule de monoxyde d'azote et un atome d'oxygène à l'état fondamental $\text{O}(^3\text{P})$ (R1. 1). Puis, celui-ci va alors se combiner à une molécule d'oxygène (R1. 2). Ainsi, la réaction de formation de l'ozone peut donc s'écrire comme le bilan des deux premières réactions (R1. 3) :



Mais l'ozone subit une réaction concurrente détruisant les molécules d'ozone et recréant du dioxyde d'azote (R1. 4).



A l'équilibre, production et destruction d'ozone sont égales en valeur absolue. En première approximation, dans des conditions d'équilibre, la concentration d'ozone peut être exprimée selon la relation suivante :

$$[\text{O}_3] = \frac{J_1}{k_4} \times \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]} \quad \text{EQ 1.1}$$

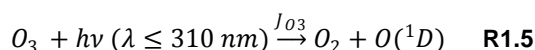
où J_1 est le coefficient de photodissociation du NO_2 et k_4 la constante cinétique de la réaction R1.4.

Les sources d'ozone troposphérique sont équilibrées par sa destruction photochimique et par le dépôt sec à la surface de la Terre (Logan, 1985; Roelofs and Lelieveld, 1997). Les concentrations d'ozone résultantes sont de l'ordre de 10-40 ppbv dans des sites de fond, mais peuvent atteindre plus de 100 ppbv dans les zones urbaines et polluées (Logan, 1985; Oltmans and Levy II, 1994).

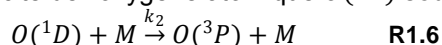
(b) Formation des radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle (OH^\bullet) est le principal oxydant dans la troposphère, il réagit avec la plupart des composés et joue ainsi le rôle de « détergent » de l'atmosphère. Les radicaux hydroxyles sont essentiellement produits par photolyse de l'ozone (R1.5) puis réaction du radical formé avec la vapeur d'eau (R1.7) :

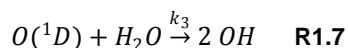
- Photolyse de l'ozone :



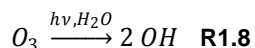
- Stabilisation de l'état excité de l'oxygène atomique $\text{O}(^1D)$ sous la forme $\text{O}(^3P)$:



- ou Production des radicaux OH via :



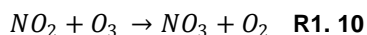
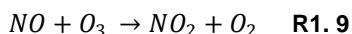
Etant donné que seul l'état excité $\text{O}(^1D)$ de l'oxygène atomique arrive à réagir avec la vapeur d'eau (très stable), la production d'OH est directement associée à la photolyse de l'ozone selon le bilan global :



La concentration d'OH dépend donc des teneurs en ozone et vapeur d'eau ainsi que du rayonnement solaire (ultraviolet). C'est pourquoi, elle présente une grande variabilité spatiale et temporelle. Sa concentration moyenne globale est estimée à environ 10^6 molécules cm^{-3} .

(c) Formation des radicaux nitrates

La présence de NO issu de sources naturelles ou anthropiques induit les réactions R1.9 et R1.10 dont résulte la formation du radical NO_3 :



Le puit majoritaire du radical NO_3 est sa photolyse. Ainsi, de jour, durant les heures d'ensoleillement, sa durée de vie ne dépasse pas les quelques secondes (≈ 5 s), et ses concentrations restent très faibles. Néanmoins, durant la nuit, le radical NO_3 peut atteindre des concentrations de l'ordre de plusieurs centaines de pptv (Mihelcic et al., 1993; Platt and Heintz, 1994) et devenir une voie importante pour la dégradation des COV, et en particulier pour les composés insaturés.

1.3.1.2. Mécanisme général d'oxydation des COVB

Parmi les quelques dizaines de COVB qui influent significativement la composition de la troposphère, nous allons étudier le mécanisme d'oxydation de trois composés en particulier, l'isoprène, l' α - et le β -pinène en raison de l'importance de leurs émissions. Plus particulièrement, nous allons nous

intéresser à leur mécanisme d'oxydation avec le radical OH qui constitue le puit chimique dominant. Toutefois, le mécanisme général de l'oxydation des COV sera présenté en introduction.

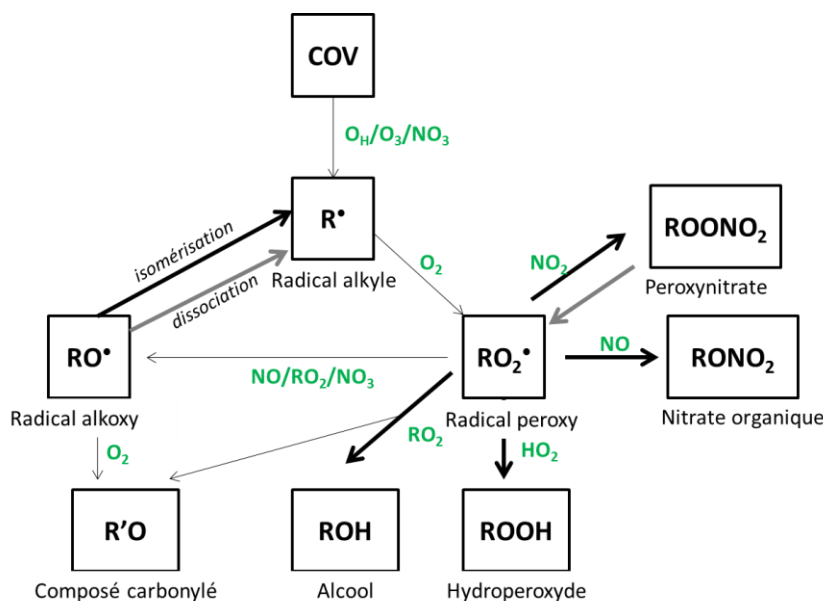


FIGURE 1.3 Mécanisme général de l'oxydation des COV dans l'atmosphère. (Flèches noires larges : diminution de la volatilité, flèches grises larges : augmentation de la volatilité. Schéma adapté d'après Kroll and Seinfeld, 2008).

Le réacteur chimique que constitue l'atmosphère fonctionne selon un schéma général dont les principales caractéristiques sont représentées en FIGURE 1.3. Les oxydations successives d'un composé organique parent peuvent être décrites par un nombre limité de réactions types, conduisant à la formation de produits secondaires stables et de produits radicalaires, répétées de nombreuses fois jusqu'à l'oxydation complète du composé parent en CO ou CO₂ (Aumont, 2005).

- L'initiation de la chaîne d'oxydation démarre par la réaction avec un oxydant atmosphérique (OH, O₃ ou NO₃), ou par rupture d'une liaison par photodissociation. Les radicaux OH et NO₃ peuvent par exemple arracher un atome d'hydrogène du COV parent, ou dans le cas particulier des alcènes, s'additionner sur la double liaison éthylénique. Ces réactions conduisent à la formation de radicaux alkyles R•. Ces derniers réagissent très rapidement avec l'oxygène de l'air pour former des radicaux peroxy RO₂•.
- Les radicaux peroxy peuvent alors réagir avec NO, NO₂, HO₂ ou avec d'autres radicaux peroxy, et conduire soit à la formation de composés organiques secondaires, soit à la formation d'un radical alkoxy RO•.
- Les radicaux alkoxy peuvent alors évoluer selon trois voies possibles. Ils peuvent réagir avec le dioxygène pour former un composé carbonaté, subir une décomposition unimoléculaire ou une isomérisation. Ces réactions conduisent alors soit à la formation de composés secondaires, soit à la formation d'un radical RO₂•.

1.3.1.3. Etude de l'oxydation de l'isoprène par le radical OH

(a) Mécanisme d'oxydation

Depuis le début des années 90, la réaction de l'isoprène avec les radicaux hydroxyles a fait l'objet de nombreuses études cinétiques (Lee et al., 2005; Miyoshi et al., 1994; Paulot et al., 2009a; Ruppert and Heinz Becker, 2000; Tuazon and Atkinson, 1990). La grande majorité de ces études ont été conduites pour des concentrations d'oxydes d'azote (NO_x) élevées. Dans ces conditions, le mécanisme d'oxydation est donc bien documenté, et les rendements de production des composés secondaires sont connus. Le schéma simplifié de l'oxydation de l'isoprène par le radical OH, conduisant à la formation de méthylvinylcétone, méthacroléine et formaldéhyde et autres composés de seconde génération, est représenté FIGURE 1.4.

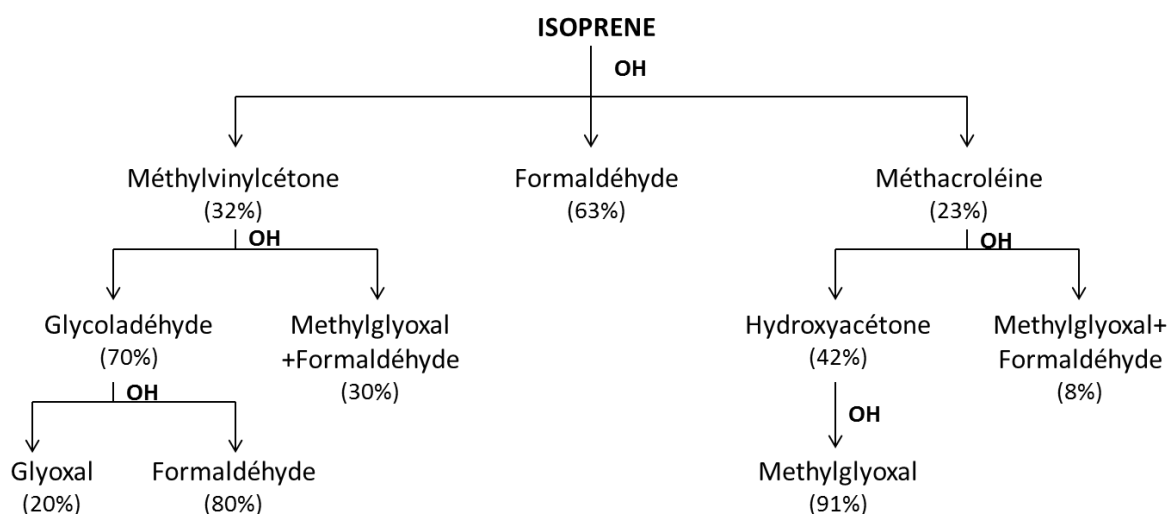


FIGURE 1.4 Schéma de l'oxydation de l'isoprène par le radical OH. (Les nombres entre parenthèses correspondent aux rendements de production des composés secondaires en conditions de NO_x élevés) (Spaulding et al., 2003).

En conditions de faibles NO_x , le devenir de l'isoprène est moins certain. En effet, des campagnes de terrain dans des environnements riches en isoprène et pauvres en NO_x ont montré des résultats ne correspondant pas aux prédictions des modèles. En particulier, des niveaux de radicaux hydroxyles deux à quatre fois plus importants que ceux estimés par les modèles de chimie actuels ont été observés dans différents environnements ruraux (Carslaw et al., 2001; Lelieveld et al., 2008; Tan et al., 2001). De plus, la conciliation des mesures de terrain des produits d'oxydation de l'isoprène (MACR, MVK) avec les prédictions de modélisation s'est également souvent montrée impossible.

Motivé par ces observations inattendues et dans le but d'expliquer ces contradictions, un effort considérable de la communauté scientifique a été effectué depuis environ 5 ans, afin de mieux comprendre la chimie de l'isoprène dans des environnements riches en isoprène et pauvres en NO_x (Fuchs et al., 2013; Liu et al., 2013; Paulot et al., 2009a; Peeters and Müller, 2010; Peeters et al., 2009). Plusieurs approches complémentaires ont été exercées, à savoir des études en chambre de simulation et des études théoriques de physique quantique. Les premières permettent de mesurer les vitesses de réactions et les rendements de produits secondaires, tandis que les secondes explorent de nouvelles voies d'oxydation conduisant à la régénération de radicaux OH. L'importance de ces voies d'oxydation demeure à ce jour incertaine et fait encore débat au sein de la communauté scientifique.

Le mécanisme d'oxydation de l'isoprène, tel qu'il est connu à ce jour, est résumé ci-dessous :

L'oxydation de l'isoprène est initiée par addition du radical hydroxyle (OH) sur l'un des 4 carbones des doubles liaisons de l'isoprène. Il en résulte la formation de 4 radicaux alkyles portant la fonction OH. Ces radicaux alkyles réagissent très rapidement avec l'oxygène (O_2) pour générer 8 radicaux hydroxy peroxy ($HOC_5H_8OO\cdot$), notés ici ISOPOO (ou ISOPAOO, ISOPBOO etc., FIGURE 1.5).

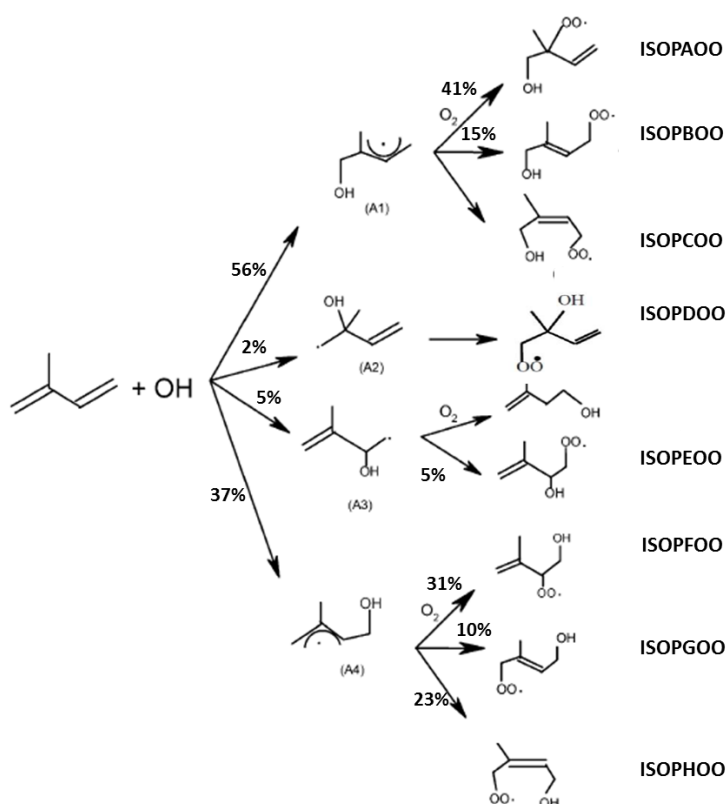


FIGURE 1.5 Premières étapes du mécanisme réactionnel Isoprène + OH

La chimie ultérieure des radicaux ISOPOO se fait le long de plusieurs voies concurrentes. Les radicaux ISOPOO peuvent ainsi subir des réactions:

- avec le monoxyde d'azote (NO) (Tuazon and Atkinson, 1990)
- avec les radicaux hydroperoxydes HO_2 (Paulot et al., 2009a)
- entre hydroperoxydes radicaux (issus de l'isoprène HOC_5H_8OO ou autres RO_2) (Jenkin et al., 1998)
- d'isomérisation unimoléculaire (Crounse et al., 2011; Peeters et al., 2009; Silva et al., 2009).

En conditions atmosphériques, les voies (i) et (ii) sont les voies privilégiées (Crounse et al., 2011). La réaction avec NO domine dans les régions urbaines et polluées où les niveaux de NO_x sont élevés. Au contraire, lorsque les niveaux de NO_x sont suffisamment bas, ce sont les radicaux hydroperoxydes (HO_2) ou peroxydes (RO_2) qui consomment majoritairement les radicaux ISOPOO (Liu et al., 2013).

Voie (i) : ISOPPOO + NO

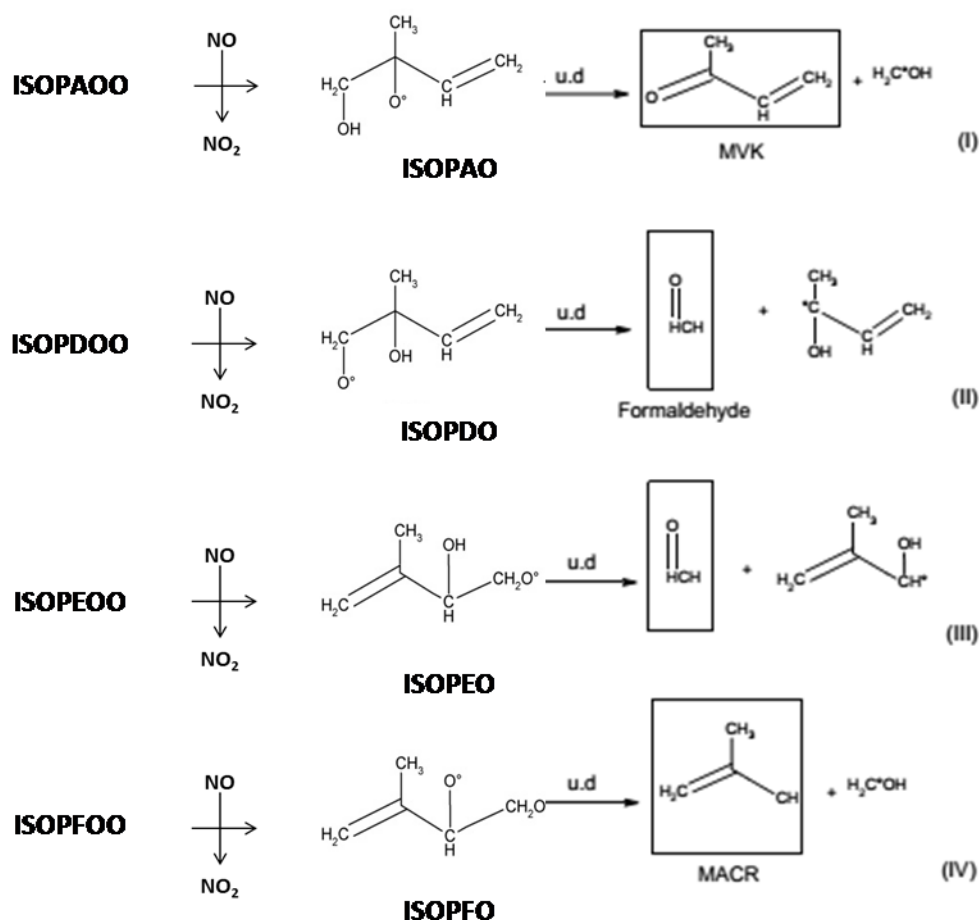
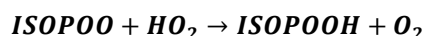


FIGURE 1.6 Schéma du mécanisme de décomposition des radicaux alkoxydes (ISOPPO) en présence de NO (adapté de Seinfeld and Pandis, 2006)

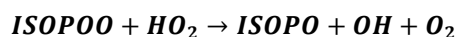
En présence suffisante de NO_x (>50ppt), les radicaux ISOPPO réagissent avec NO, et forment soit un nitrate organique (voie minoritaire), soit un radical alkoxyde (ISOPPO, HOC₅H₈O[•]) et NO₂ (voie majoritaire) (Park et al., 2003). Par la suite, les radicaux ISOPPO formés peuvent, soit réagir avec O₂, s'isomériser, ou se décomposer. Les produits majoritaires issus de cette voie d'oxydation sont la méthylvinylcétone (MVK), la méthacroléine (MACR), le formaldéhyde, le 3-méthylfurane ainsi que des hydrocarbonyles et des diols insaturés (FIGURE 1.6).

- Voie (ii) : ISOPPO + HO₂

La réaction entre le radical hydroxy peroxy ISOPPO et HO₂ a longtemps été considérée comme une réaction de terminaison, conduisant à la formation d'hydroperoxydes organiques ISOPPOOH avec un rendement de 100%.



Toutefois, une réaction compétitive a été démontrée récemment (Dillon and Crowley, 2008; Liu et al., 2013), au cours de laquelle un radical alkoxyde ISOPPO est formé conduisant à la formation de MVK et MACR.





- Voie (iii) : ISOPOO + RO₂

Pour des niveaux de faibles NO_x, les radicaux ISOPOO peuvent aussi réagir avec d'autres radicaux peroxy RO₂ pour former des radicaux hydroxyles alkoxy ISOPO. Les radicaux ISOPO sont alors susceptibles de réagir de la même manière que dans la voie i (réaction avec O₂, isomérisation, décomposition) pour former MVK, MACR, formaldéhyde et autres produits (Navarro et al., 2013). L'importance de la voie iii, compétitive à la voie ii, dépendra quant à elle des niveaux de HO₂/RO₂.

- Voie (iv) Isomérisation unimoléculaire

Ce nouveau mécanisme, proposé par Peeters et al., (2009) constitue la « clé » de la nouvelle chimie de l'isoprène, car elle permettrait d'expliquer la régénération de radicaux OH lors de son oxydation. Selon ce mécanisme, les radicaux ISOPOO subissent une isomérisation rapide qui permet de former à nouveau de la MVK, MACR, des aldéhydes hydroperoxydes insaturés, et régénérer des radicaux OH et HO₂. Toutefois, le taux d'isomérisation et par conséquent son importance en chimie atmosphérique est fortement débattue (Crounse et al., 2011; Fuchs et al., 2013; Peeters et al., 2009).

(b) Produits secondaires et rendements

Le résultat de la compétition entre les différentes voies d'oxydation des radicaux hydroxy peroxy (ISOPOO) détermine la distribution des produits d'oxydation de l'isoprène. Ainsi, les rendements de ces produits dépendent fortement des conditions atmosphériques et notamment des niveaux en NO_x, et du rapport HO₂/RO₂.

Le TABLEAU 1. 4 récapitule les rendements des produits primaires principaux de l'isoprène, c'est-à-dire, la méthacroléine (MACR), la méthylvinylcétone (MVK), et le formaldéhyde (HCHO) issus de nombreuses études en chambres de simulation.

TABLEAU 1. 4 Rendements des produits d'oxydation de la réaction isoprène + OH

	Formaldéhyde	MVK	MACR	
<u>NO_x élevés</u>				
	63±10	32±7	22±5	Tuazon and Atkinson, 1990
	57±6	32±5	22±2	Miyoshi et al., 1994
		35±3	25±3	Paulson et al., 1992
(600ppbv<NO<6ppmv)	57±6	31±3	20±2	Ruppert and Heinz Becker, 2000
<u>NO_x faibles</u>				
		3.8±1.3	2.5±0.9	Liu et al., 2013 *
		22.2±2.0	9.2±0.8	Navarro et al., 2013**
		15.5±1.4	13±1.2	Navarro et al., 2011 A***
		8.9±0.9	10.9±1.1	Navarro et al., 2011 B***
		14.4±0.1	19.0±0.2	(Lee et al., 2005)
	33±3	15.3±1.2	17.8±1.4	Ruppert and Heinz Becker, 2000
	34	17	22	Miyoshi et al., 1994

* conditions pour lesquelles la voie ISOPOO + HO₂ est majoritaire ([HO₂]/[RO₂]=30),

**conditions pour lesquelles la voie ISOPOO + RO₂ est majoritaire (HO₂/RO₂=0.1)

*** Exp A: HO₂/RO₂= 0.1(voie ISOPOO + RO₂ est majoritaire) , Exp. B: HO₂/RO₂ = 1.

Pour des conditions de NO_x élevés, les rendements proposés par les différentes études sont similaires et varient entre 30-35% pour la MVK, 22-25% pour la MACR et 57-63% pour le formaldéhyde.

En conditions de faibles NO_x, les rendements de MACR et MVK peuvent varier considérablement selon que le voie HO₂ ou RO₂ soit majoritaire. Dans la plupart des études en conditions de faibles NO_x, la voie RO₂ contribue de manière significative (voire majoritaire) à l'oxydation d'ISOPOO, et ce, car les concentrations initiales en isoprène sont très élevées, (de l'ordre de 1-100 ppm). Ces études

indiquent des rendements qui varient entre 14 et 22% pour la MVK, et entre 9 et 22% pour la MACR. Navarro et al., (2011) ont également montré que plus le ratio HO_2/RO_2 est élevé, plus les rendements de MVK et MACR sont faibles (FIGURE 1. 7).

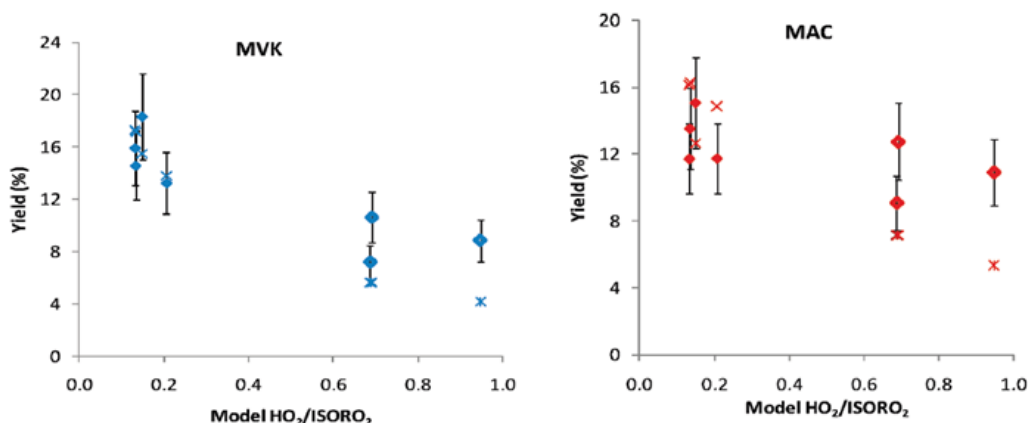


FIGURE 1.7 Rendements de MVK (à gauche) et MACR (à droite) en fonction des ratios de $\text{HO}_2/\text{ISORO}_2$ calculés estimées à partir de simulations de modèle. (Navarro et al., 2011)

Ainsi, dans des conditions où la voie HO_2 domine à 93% l'oxydation d'ISOPOO, les rendements de MVK et MACR sont particulièrement faibles (3.8% et 2.5% respectivement).

Il est important de souligner que les études en chambres de simulation ne sont pas toujours représentatives du milieu atmosphérique. En effet, elles sont généralement réalisées dans des conditions spécifiques afin de favoriser une des seules voies d'oxydation. A titre d'exemple, pour nombreuses des études réalisées en conditions de « NO_x élevés » les concentrations en NO_x dépassent souvent les 100 ppbv, niveaux rarement atteints même en zone urbaine. A l'opposé, dans l'étude de Liu et al., (2013) et dans le but d'étudier uniquement les rendements issus de la voie d'oxydation $\text{ISOPO}+\text{HO}_2$, les niveaux de NO_x étaient extrêmement faibles ($\text{NO}<70$ pptv) et le ratio HO_2/RO_2 particulièrement élevé. Les niveaux de concentrations intermédiaires souvent constatés en conditions atmosphériques impliquent que les différentes voies d'oxydation sont en compétition. Notons, que pour des conditions atmosphériques, le ratio HO_2/RO_2 varie généralement entre 0.2-1.0 (Navarro et al., 2011, Andrés-Hernández et al., 2013).

1.3.1.4. Etude de l'oxydation des monoterpènes

Comme expliqué précédemment, l' α - et le β -pinène sont les monoterpènes majoritaires dans l'atmosphère. Ceux sont aussi les composés de cette famille dont les mécanismes d'oxydation ont été le plus étudiés à ce jour. Ainsi, plus d'une 20^{aine} d'études se sont intéressées à l'oxydation de l' α -pinène (par OH, ozone ou NO_3), contre une quinzaine pour l'oxydation du β -pinène. Par ailleurs, le limonène et le sabinène ont fait l'objet de quelques études en chambres de simulations. En revanche, l'oxydation des autres monoterpènes n'est pas, ou très peu, documentée à ce jour. Dans le cadre de ces travaux de thèse, l' α - et β -pinène constituent les principaux terpènes étudiés. La section suivante, décrit leur mécanisme d'oxydation.

(a) Mécanismes d'oxydation

	Durée de vie due à*:			Photolyse
	OH ^a	O ₃ ^b	NO ₃ ^c	
α -Pinène	2.6 h	4.6 h	1.7h	
β -Pinène	1.8 h	1.1 j	4.4h	

* Pour une température de 20°C et des conditions de plein ensoleillement. :

^a [OH] : 2.0×10^6 molécule cm^{-3} / 0.08 pptv (moyenne de jour sur 12 h)

^b [O₃] : 7.0×10^{11} moléc. cm^{-3} / 30 ppbv (moyenne sur 24h)

^c [NO₃] : 2.5×10^7 moléc. cm^{-3} / 1 pptv (moyenne nocturne sur 12 h)

source: Atkinson et Arey 2003.

L' α -pinène est une molécule très réactive, qui de jour peut être consommée aussi bien par les radicaux hydroxyles que l'ozone. La nuit, sa réaction avec les radicaux nitrates constitue son puit chimique le plus important.

Les produits majoritaires issus de l'oxydation de l' α -pinène par le radical OH sont la pinonaldéhyde, le formaldéhyde et l'acétone. D'autres produits minoritaires tels que l'acide formique, des composés nitrés et du HO₂ sont aussi formés. Le schéma de cette réaction est représenté sur la FIGURE 1. 8. Une partie du pinonaldéhyde formé, va produire par la suite de l'acétone. Aussi, il est important de noter que la pinonaldéhyde est également le produit majoritairement formé par réaction de l' α -pinène avec l'ozone et les radicaux nitrates.

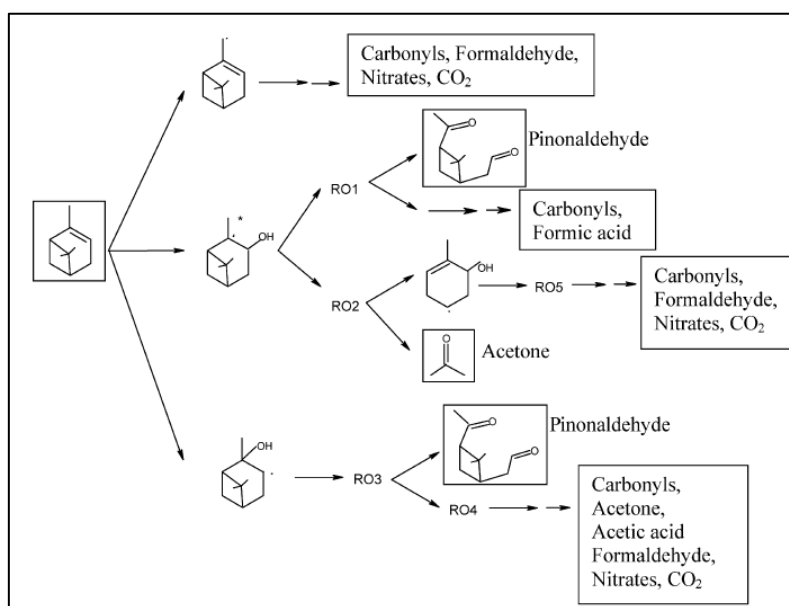


FIGURE 1. 8 Schéma du mécanisme d'oxydation de l' α -pinène par les radicaux hydroxyles OH. (R01-R05 représentent les radicaux alkoxy formés au cours de la réaction). Adapté de Zhao and Zhang, 2011.

Alors que l'ozonolyse est un puit important de l' α -pinène le jour, elle l'est beaucoup moins pour le β -pinène. Ainsi, la durée de vie de ce dernier est principalement contrôlée le jour par les radicaux hydroxyles. La réaction entre le β -pinène et le radical OH génère une cétone (la nopinone), ainsi que de l'acétone et du formaldéhyde. De nuit, la réaction avec les radicaux nitrates mène à la formation de composés nitrés et carbonylés (Hallquist et al., 1999). Toutefois, à notre connaissance, cette réaction n'a encore été que très peu étudiée à ce jour.

(b) Produits secondaires et rendements

Le TABLEAU 1. 5 regroupe les rendements des produits de la réaction « α -pinène + OH » et « β -pinène + OH » issus de la littérature.

Pour l'oxydation de l' α -pinène en présence de NO_x, la majorité des études semblent s'accorder sur des rendements de pinonaldéhyde, d'acétone et de formaldéhyde de l'ordre de 30%, 10% et 20% respectivement (excepté Nozière et al., 1999, Larsen et al., 2001). Des plus grandes dispersions sont observées en conditions de faibles NO_x avec des rendements de pinonaldéhyde qui varient entre 3 et 37%.

TABEAU 1. 5 Rendements des produits d'oxydation de la réaction α -Pinène + OH, β -Pinène + OH et limonène+OH

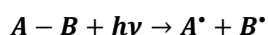
	Acétone	Pinonaldéhyde	HCHO	Ac.Form	Reference
α-Pinène					
<i>Avec NO_x</i>					
	11±2	34±9			Wisthaler et al., 2001
	11±3	6±2			Larsen et al., 2001
	5±2		19±5	7±2	Orlando et al., 2000
	9±6	87±20	23±9		Nozière et al., 1999
	11±3				Aschmann et al., 1998
	18±2	31±15			Vinckier et al., 1998
		28±5			Hakola et al., 1994
		56±4			Hatakeyama et al., 1991
		29			Arey et al., 1990
<i>Sans NO_x</i>					
		3			Hatakeyama et al., 1991
	15	37			Nozière et al., 1999
<hr/>					
	Acétone	Nopinone			
β-Pinène					
<i>Avec NO_x</i>					
	13±2	25±3			Wisthaler et al., 2001
	11±3	25±5			Larsen et al., 2001
	2±2		54±5	2±1	Orlando et al., 2000
	9±2				Aschmann et al., 1998
		30±4.5			Arey et al., 1990
		27±4			Hakola et al., 1994
<hr/>					
	Acétone	4-Acetyl-1-methyl-cyclohexene			
limonène					
<i>Avec NO_x</i>					
	<3				Reissell et al., 1999
		20±3			Hakola et al., 1994

Pour l'oxydation du β -pinène en présence de NO_x, les rendements de nopinone et acétone proposés sont de l'ordre de 25% et 10% respectivement (excepté Orlando et al., 2000). Le taux de formation du formaldéhyde est cependant encore mal connu. Une seule étude rapporte un rendement de 54% (Orlando et al., 2000), mais indique aussi des rendements pour les autres composés très différents aux autres études.

Il est important de noter ici, que le bilan carbone de ces réactions n'est pas équilibré, ce qui suggère que d'autres carbonylés sont formés.

1.3.1.5. Photolyse des COV

Un composé présent dans la troposphère est photolysé (ou photo-dissocié) si son absorption du rayonnement solaire est efficace et provoque une rupture homolytique d'une de ses liaisons chimiques. Cette réaction conduit à la formation d'espèces radicalaires très réactives qui peuvent initier d'autres réactions chimiques dans la troposphère. La rupture de liaison se fait de la manière suivante :



Pour que la photodissociation d'une molécule ait lieu, il faut que l'énergie du photon absorbé soit supérieure à l'énergie de la liaison rompue. La vitesse d'un tel processus est caractérisée par la grandeur fréquence de photolyse J (s⁻¹). Cette fréquence est fonction de trois facteurs, la section

efficace d'absorption σ ($\text{cm}^2 \text{ molec}^{-1}$) de la molécule considérée, le flux actinique reçu par la molécule F ($\text{photon cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ nm}^{-1}$), et la fraction Φ des molécules excitées qui se dissocient. Ces grandeurs sont, elles-mêmes, dépendantes de la longueur d'onde λ .

$$k_{\text{photolyse}}(s^{-1}) = J(s^{-1}) = \int_0^\infty \sigma(\lambda) \cdot F(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot d\lambda$$

La photolyse est un processus d'élimination important pour un nombre limité de composés organiques qui présentent des caractéristiques de forte absorption dans les domaines ultra-violet et visible du spectre. C'est un puit important pour les aldéhydes et les cétones dans la troposphère. A titre d'exemple la photolyse constitue le puit majoritaire d'acétone (45–64%), suivi par la réaction avec les radicaux OH (24–30%), le dépôt sur les océans (15%) puis le dépôt sec (10-12%) (Seco et al., 2007; Singh et al., 2004). La photolyse représente seulement 10% des puits totaux d'acétaldéhyde, contre 88% pour l'oxydation OH. Le taux de photolyse moyen du formaldéhyde est plus qu'un ordre de grandeur plus rapide que celui de l'acétaldéhyde (Anderson et al., 1996). Ainsi, la photolyse est le puit majoritaire du formaldéhyde sous des conditions de fort ensoleillement.

1.3.1.6. Durée de vie chimique des COVB et leurs premiers produits d'oxydation dans l'atmosphère.

Dans les sections précédentes, le rôle essentiel que jouent les transformations chimiques sur la composition de l'atmosphère en COV a été décrit. Ces réactions sont à l'origine de certains composés qui ne sont pas, ou peu, émis dans l'atmosphère, mais agissent surtout comme des puits pour la grande majorité des espèces. Ces processus contrôlent donc le temps de vie des COVB dans le réservoir atmosphérique et donc (via les phénomènes de transport en espace) leur impact éventuel sur l'environnement.

Le temps de vie (τ_A) d'une espèce A par rapport à un processus de consommation donné est défini selon :

$$\tau_A = \frac{C_A}{(-\frac{dC_A}{dt})_{\text{perte}}}$$

Il correspond au temps nécessaire pour que la concentration initiale $C_A^{t=0}$ soit divisée par $e=2.718$, dans un système sans réapprovisionnement de A :

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{\tau_A} \text{ soit, } \frac{C_A^t}{C_A^{t=0}} = \exp(-\frac{t}{\tau_A}) \text{ donc pour } t = \tau_A \rightarrow C_A^{t=\tau_A} = \frac{C_A^{t=0}}{e}$$

En reprenant le formalisme de la chimie cinétique on obtient les équations suivantes.

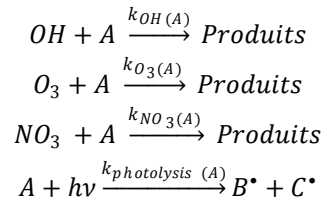
- Pour une réaction chimique d'ordre global 1:

$$A \xrightarrow{k_1} \text{produits} \rightarrow -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad \tau_A = \frac{1}{k_1}$$

- Pour une réaction chimique d'ordre global 2:

$$A + B \xrightarrow{k_2} \text{produits} \rightarrow -\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A C_B \quad \tau_A = \frac{1}{C_B k_2}$$

Dans la troposphère, où les processus de consommation des composés organiques sont les réactions avec les oxydants atmosphériques et la photolyse, le temps de vie d'une espèce A est donc déterminé par les réactions du type:



Ce qui conduit à l'équation suivante :

$$\tau_A = \frac{1}{k_{OH(A)} [OH] + k_{O_3(A)} [O_3] + k_{NO_3(A)} [NO_3] + k_{photolysis(A)}}$$

La durée de vie d'une espèce dépend donc d'une part de la réactivité propre de l'espèce vis-à-vis de chacun de ses oxydants et de la capacité oxydative de l'atmosphère (concentrations en OH, O₃ et NO₃). D'autre part, elle dépend des conditions de température, car les constantes de vitesse k_i suivent la loi d'Arrhenius. Ainsi, une augmentation de la température conduit à des durées de vie plus courtes. La FIGURE 1.9 présente les durées de vie de quelque uns des principaux COVB et de leurs produits d'oxydation calculés pour des conditions de température de 20°C, et pour des concentrations moyennes en oxydants atmosphériques.

De manière générale, les temps de vie des COV biogéniques et de leurs premiers produits d'oxydation sont assez courts. En outre, plus une espèce est fonctionnalisée et donc comporte de multiples liaisons, plus elle est réactive et par conséquent son temps de vie est faible. A titre d'exemple, l'isoprène qui possède une liaison oléfinique, a un temps de vie diurne de l'ordre de quelques dizaines de minutes à quelques heures. Concernant les monoterpènes, leur réactivité dépend de la position des doubles liaisons. Les monoterpènes les plus réactifs, comme le limonène ont des durées de vie de l'ordre de quelques minutes. Les sesquiterpènes ont quant à eux une structure en anneau plus élaborée que les monoterpènes et contiennent souvent plusieurs doubles liaisons, et sont ainsi extrêmement réactifs. Au contraire, les composés oxygénés qui ne possèdent pas de liaison oléfinique ont des durées de vie de l'ordre de plusieurs jours.

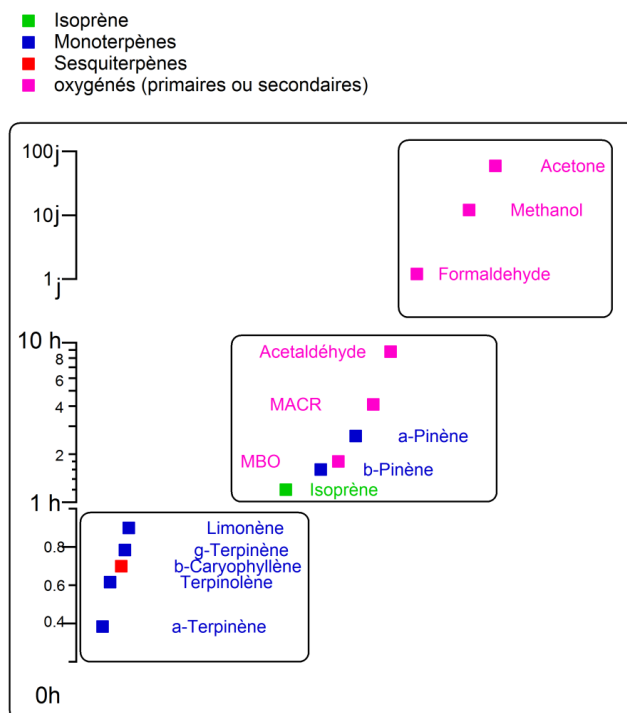


FIGURE 1.9 Représentation graphique des temps de résidence dans l'atmosphère d'une sélection de COV biogéniques et oxygénés.

1.3.2. Processus de chimie intra-canopée

Les mécanismes de déplétion des COV peuvent avoir lieu au sein même de la canopée : on parle alors de processus intra-canopée. Ces processus peuvent avoir une grande importance pour certains composés réactifs, dont les durées de vie chimiques sont comparables à la durée du transport depuis l'intérieur de la canopée vers la couche limite atmosphérique (Rinne et al., 2012). Ils doivent être donc pris en compte, notamment lorsque les flux nets sortants d'un écosystème sont évalués à partir de taux d'émission mesurés à l'échelle des végétaux. En dépit de leur importance pour les échanges des composés organiques entre la surface et l'atmosphère, les processus intra-canopée sont encore peu connus et mal quantifiés.

Basé sur un modèle à une dimension, Makar et al., (1999) ont estimé que la chimie intra-canopée peut expliquer jusqu'à 40% de la consommation d'isoprène, tandis que Karl et al. ont estimé cette perte entre 2-5% uniquement (Karl et al., 2005). Dans le cadre d'une campagne de mesure effectuée dans une plantation d'orangers en Espagne, il a été montré que les composés très réactifs, tels que le β -caryophyllène, dont les durées de vie sont comprises entre 1 et 3 minutes ne parviennent pas à atteindre la couche limite atmosphérique en raison de leur consommation très rapide au sein de la canopée. Des pertes importantes (>50%) ont été également observées pour les composés présentant des durées de vie entre 3 et 10 minutes (Ciccioli et al., 1999). En outre, la dégradation photochimique rapide des COV au sein de la canopée a été soupçonnée d'être la principale source de flux d'acétaldéhyde et formaldéhyde au-dessus des vergers d'orangers.

En plus des réactions en phase gazeuse, les processus d'adsorption peuvent également jouer un rôle important dans l'élimination des COV émis à l'intérieur de la canopée de la forêt. Ces effets peuvent être particulièrement importants pour certains composés polaires (alcools et acides carboxyliques) qui sont plus solubles que les isoprénoides et adhèrent sur les particules et les surfaces (Brasseur et al., 2003).

1.4. Rôle des COVB en Chimie atmosphérique

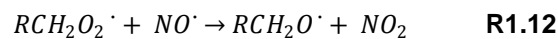
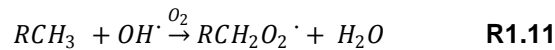
Si l'on s'intéresse à l'évaluation des taux d'émission des COVB ainsi qu'à leur devenir atmosphérique, c'est car en raison de leur forte réactivité, ils représentent un puit majeur des radicaux hydroxyles, et ainsi influencent sensiblement la capacité oxydante de l'atmosphère et donc le temps de résidence de certains composés gazeux tels que le méthane (Chiemchaisri et al., 2001; Wuebbles et al., 1989). Par ailleurs, en présence de concentrations suffisamment élevées en oxydes d'azote (NO_x) et de lumière, les COVB peuvent être d'importants précurseurs d'ozone, polluant de la troposphère (Chameides et al., 1988; Curci et al., 2010; Jacob and Wofsy, 1988; Lee et al., 2006). Finalement, l'oxydation des COVB contribue à la formation d'aérosols organiques secondaires (Claeys et al., 2004a; Griffin et al., 1999a), qui ont un impact important sur le bilan radiatif de l'atmosphère et qui, à fortes concentrations, sont également dommageables pour la santé humaine.

1.4.1. Modification du cycle d'ozone troposphérique par action des COV

Comme il a été expliqué dans la section 1.3.1.1, la principale cause de formation de l'ozone est la photolyse du dioxyde d'azote (NO_2) par le rayonnement. De par ce fait, le taux de production d'ozone dépend du rapport des concentrations des oxydes d'azote dans l'atmosphère :

$$[\text{O}_3] = \frac{J_1}{k_4} \times \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]}$$

Néanmoins, cette relation ne permettrait que dans de très rares cas, d'expliquer les augmentations des concentrations d'ozone troposphérique observées régulièrement dans différents sites d'études à travers le monde. En réalité, la formation photochimique d'ozone, qui cause notamment les épisodes de pollution, est un phénomène plus complexe. Cette formation dépend de façon non linéaire de plusieurs gaz précurseurs, notamment des composés organiques volatils et des oxydes d'azote, ainsi que de l'ensoleillement. La présence dans l'atmosphère d'autres composés, tels que le monoxyde de carbone CO et les composés organiques volatils COV, permet d'oxyder le monoxyde d'azote NO en dioxyde d'azote NO₂ (selon les réactions R1.11 et 12), augmentant ainsi le rapport [NO₂]/[NO] et déplaçant le système d'équations précédentes dans le sens de la production d'ozone.



L'oxydation photochimique des composés organiques volatils en présence d'oxydes d'azote est une source majeure d'ozone, aussi bien aux échelles locales, régionales que globale. Mais l'efficacité de formation d'ozone est en fait contrôlée par la valeur du rapport NO_x/COV. La relation complexe et non linéaire entre les niveaux de NO_x, COV et ozone peut être visualisée sur un diagramme isoplèthe (FIGURE 1.10).

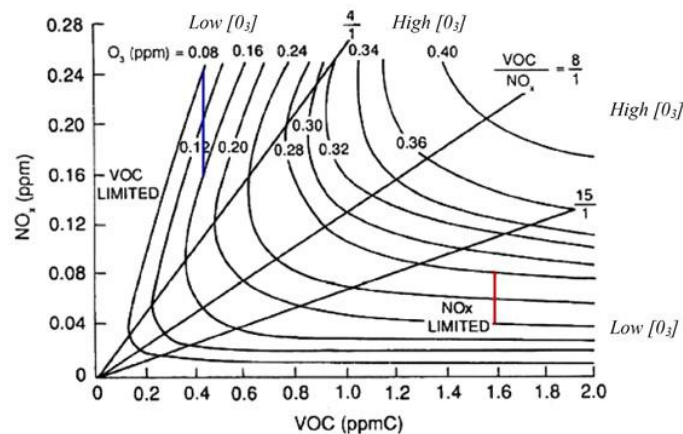


FIGURE 1.10 Diagramme Isoplèthe de l'ozone. Adapté de Seinfeld et Pandis, 1998.

Ce diagramme permet de représenter les concentrations d'ozone comme une fonction des concentrations initiales de NO_x et de COV. Plus particulièrement, il permet de distinguer 3 régimes avec des sensibilités NO_x/COV/O₃ différentes :

- Régime limité en NO_x (COV/NO_x > 15) : Pour des concentrations en NO_x faibles (milieu rural) et des concentrations en COV élevées, les niveaux d'ozone augmentent de manière quasi-linéaire avec ceux des NO_x et ne sont que très peu influencés par les variations en COV.
- Régime limité en COV (COV/NO_x < 4) : Au contraire pour concentrations de NO_x élevées (l'atmosphère urbaine par exemple), et pour des faibles concentrations en COV, les niveaux d'ozone diminuent lorsque les niveaux de NO_x augmentent et réciproquement (car l'ozone est détruit par titration en raison d'un excès de NO_x).
- Régime standard (4 < COV/NO_x < 15) : La production d'ozone dépend à la fois des concentrations de NO_x et de COV. Les diminutions de NO_x et/ou de COV entraînent une diminution des concentrations d'ozone.

Finalement, la contribution à la formation d'ozone d'un COV émis dans une certaine quantité à un certain endroit dépend fortement des conditions ambiantes (concentration du COV en question,

rapport NO_x/COV , météorologie). Naturellement, l'impact de chacun des COV sur la formation d'ozone troposphérique dépend aussi de sa réactivité et de son mécanisme de dégradation atmosphérique.

1.4.2. COVB : Précurseurs d'aérosols organiques secondaires

La capacité d'un COV à former des aérosols organiques secondaires (AOS) dépend de la volatilité de ses produits d'oxydation, de sa réactivité chimique et de son abondance dans la troposphère (Seinfeld and Pandis, 2006). Ainsi, l'abondance des COVB émis dans la troposphère ainsi que leur réactivité souvent supérieure à celle des COV anthropiques, en font de potentiels bons précurseurs d'AOS (Atkinson, 2000). A l'échelle globale, les flux de AOS biogéniques sont estimés à $12\text{--}70 \text{ Tg yr}^{-1}$ contre $2\text{--}12 \text{ Tg yr}^{-1}$ pour les AOS d'origine anthropique (Hallquist et al., 2009).

L'implication des monoterpènes dans la formation d'aérosols dans la troposphère a été suggérée pour la première fois en 1960, après avoir observé une brume bleue au-dessus d'une forêt de conifères en présence d'ozone (Went, 1960). Cette brume a été attribuée à la formation d'AOS par des processus de conversion gaz-particules dues aux émissions de monoterpènes. De nombreuses études ont suivies, dans des régions rurales (Kavouras et al., 1998; Pandis et al., 1992; Kavouras and Stephanou, 2002; Cahill et al., 2006) ou en chambre de simulation (Palen et al., 1992; Zhang et al., 1992; Hoffmann et al., 1997; Griffin et al., 1999; Yu et al., 1999; Jaoui and Kamens, 2003; Jonsson et al., 2006; Pathak et al., 2007; Pathak et al., 2008; Hao et al., 2011) et ont confirmé l'importance des COVB, notamment des monoterpènes et sesquiterpènes, sur la production d'AOS. En raison de la large gamme de réactivités des monoterpènes et leurs différences dans la propension à former des aérosols, des études récentes ont souligné l'importance de la spéciation des monoterpènes (Hallquist et al., 2009).

A l'encontre d'études précédentes (Pandis et al. 2001), des produits d'oxydation de l'isoprène (tétrol et d'acide 2-méthylglycérique) ont été observés plus récemment dans des aérosols ambiants et ainsi l'isoprène a été reconnu comme un précurseur non négligeable d'AOS (Claeys et al., 2004a, Carlton et al., 2009). En effet, malgré le rendement faible de l'isoprène sur la production d'AOS (de 1-3% en concentration selon Kroll et al., 2005;2006); l'abondance de ses émissions ($250 \text{ et } 750 \text{ Tg an}^{-1}$) en fait un précurseur non négligeable.

2. COV biogéniques en région méditerranéenne

Dans le domaine général de la Méditerranée, en raison de la grande biodiversité et des conditions climatiques favorables, les émissions de COVB sont très importantes et ont tendance à dominer, loin des villes, sur les émissions anthropiques. Ainsi les COVB sont connus pour jouer un rôle clé dans la chimie de photo-oxydation de la région (Cortinovis et al., 2005; Harrison et al., 2001; Liakakou et al., 2007, Fowler et al., 2009). Toutefois, malgré les efforts déployés pour mettre en place des inventaires d'émissions biogéniques, les incertitudes sur les estimations des émissions biogéniques à l'échelle européenne restent importantes avec un facteur de 3-5 pour les espèces clés tels que l'isoprène. En conséquence, l'impact des COVB sur la chimie atmosphérique en Europe, et notamment en région méditerranéenne reste encore à déterminer.

Afin d'appréhender les enjeux liés aux émissions de COVB au niveau régional, une présentation du bassin méditerranéen sera effectuée dans la suite du chapitre. Elle permettra dans un premier temps de décrire ses particularités : son climat, sa sensibilité à la pollution atmosphérique et au changement climatique, ainsi que les facteurs expliquant le fort potentiel d'émission de COV. Par la suite, une revue des connaissances actuelles sur la spéciation et quantification des émissions de COVB à l'échelle des végétaux et des écosystèmes méditerranéens ainsi que leurs impacts sur la qualité de l'air, sera faite.

2.1. Présentation du bassin méditerranéen

2.1.1. Géographie et Climat

Le bassin méditerranéen englobe les différents espaces bordiers de la mer Méditerranée en excluant la mer Noire. Il constitue une entité bien spécifique du point de vue du climat, de l'hydrologie, des sols et de la végétation. Comme son nom l'indique, (du latin *medius*, « qui est au milieu » et *terra*, « terre »), le bassin méditerranéen est formé d'une mer intercontinentale quasiment fermée. La Méditerranée s'étire sur 4000 km d'Ouest en Est et sur 1 600 km du Nord au Sud. Elle est entourée de trois continents: l'Afrique, l'Europe et l'Asie, soit 21 pays côtiers, dont un certain nombre membres de l'Union Européenne.

Le paysage méditerranéen n'est pas seulement marin. L'orographie et la morphologie de son territoire est assez complexe: des paysages côtiers, aux collines et aux étroites plaines, s'alternent les grandes chaînes de montagnes (Pyrénées, Massif Central, Alpes, Apennins et Balkans en Europe, Atlas en Afrique du nord et Taurus en Asie Mineure) qui contraignent fortement la circulation atmosphérique en basse couche. Certains vents régionaux se créent en réponse à ces contraintes et influencent la météorologie et le climat régional. Ainsi, la Tramontane (Languedoc-Roussillon), le Mistral (Provence) et la Bora (Adriatique) sont des vents forts, froids et desséchants, soufflant du continent européen vers la mer. Le Sirocco et le Khamsin, chauds et secs, soufflent de l'Afrique vers la mer. Ces vents violents contribuent en partie aux transports de polluants, notamment de la rive Nord et du nord de l'Europe vers le sud.

Le climat méditerranéen se caractérise par des étés chauds et secs, des hivers doux et humides et par un fort ensoleillement. Les températures annuelles moyennes sont clémentes (supérieures à 15 °C), mais avec des amplitudes qui restent importantes. En été, en milieu de journée, les températures sous abri peuvent atteindre 40 °C. S'il n'est dénombré qu'un petit nombre de jours de pluie, les précipitations se produisent surtout sous forme d'averses, courtes et violentes, et principalement en saison froide sauf pour le nord-ouest du bassin où l'automne et parfois le printemps sont plus arrosés.

2.1.2. La Méditerranée : un « hot spot » de la biodiversité végétale

Le bassin méditerranéen est le troisième « hotspot » le plus riche du monde en diversité végétale (Mittermeier, 2004). Estimée à 25 000 espèces ou 30 000 espèces et sous-espèces, la richesse floristique de la région méditerranéenne équivaut à environ 10 % des végétaux supérieurs du globe présents sur seulement 1,6 % de la surface terrestre (Médail & Quézel, 1997). Parmi ces 25 000 espèces, la moitié est particulièrement bien adaptée aux périodes sèches et 25% sont endémiques, c'est-à-dire qu'elles ne se trouvent nulle part ailleurs dans le monde.

En raison des conditions chaudes et sèches, les forêts méditerranéennes ont tendance à être ouvertes, ce qui permet la croissance d'un riche sous-étage d'arbustes et de buissons. Ainsi plus de la moitié du territoire est couvert de formations végétales qu'on regroupe selon les 4 types suivants :

- **le maquis**, généralement de 1 à 4 m de hauteur, formé sur les sols acides (siliceux) et qui regroupe des espèces comme l'arbousier (*arbutus unedo*), le chêne liège (*Quercus suber*), les cistes (*Cistus*), les bruyères arborescentes (*Erica arborea*), le pistachier lentisque (*Pistacia lentiscus* L.), l'olivier sauvage (*olea europaea*), le laurier...
- **la garrigue**, sur les sols calcaires où dominant des arbustes comme le chêne kermès (*Quercus coccifera*), le buis, le thym, le romarin, la lavande etc. Il s'agit d'une végétation basse (< 1m de hauteur) considérée comme une dégradation de la forêt méditerranéenne originelle.
- **les pinèdes**, formées généralement de pins d'Alep ou de pins parasols.
- **les arbres feuillus** dans les régions les plus humides constitués principalement de chênes verts (*Quercus ilex*) et de chênes pubescents (*Quercus pubescens*).



FIGURE 1.11 Quelques exemples de végétation méditerranéenne. (a) Bruyère-arborescente (b) ciste de Montpellier, (c) garrigue et (d) maquis.

Parmi les plantes cultivées, peuvent être notamment citées la vigne, le blé et l'olivier, ainsi que les amandiers, orangers, citronniers, mûriers, palmiers et figuiers.

2.1.3. Pression anthropique en Méditerranée

Historiquement, la mer Méditerranée constitue le berceau de nombreuses civilisations et à ce titre elle est fréquentée par les hommes depuis plusieurs dizaines de millénaires. De nos jours, le bassin méditerranéen est sous une forte pression anthropique, liée à l'activité socio-économique et à la forte urbanisation. Les pressions les plus élevées s'exercent sur les littoraux du fait de la présence de très grandes agglomérations urbaines et d'une très forte spécialisation des territoires dans l'économie touristique et résidentielle. Sur 30 ans, de 1970 à 2000, les populations côtières sont passées de 96 millions d'habitants à 145 millions, soit 51 % d'augmentation, dont 17,2 % pour la rive Nord et 84 % pour les rives Est et Sud (Courteau, 2011). La concentration des activités humaines sur un espace par nature restreint pèse sur l'environnement. La Méditerranée est donc victime de différents types de pollutions, liées à l'urbanisation, aux transports, à l'activité industrielle. Ces pressions anthropiques (urbanisation intensive, surexploitation des ressources naturelles, transports maritimes et pollution) ont aussi contribué à façonner les milieux et ont mené de façon directe à la dégradation partielle de la richesse naturelle de la région.

2.1.4. La Méditerranée : carrefour de la pollution continentale

La combinaison de cette pression anthropique et de la forte biodiversité végétale font du bassin méditerranéen un carrefour de la pollution atmosphérique où les masses d'air chargées en composés anthropogéniques rencontrent des masses d'air chargées en composés issus de sources naturelles (Mellouki and Ravishankara, 2007). Ces composés incluent des gaz comme les oxydes d'azote, le monoxyde de carbone, les COV et les aérosols.

Les masses d'air influençant la composition troposphérique de la Méditerranée peuvent être également amenées au bassin par le transport à longue distance. Ainsi, la partie Ouest du bassin est principalement sous l'influence de grandes zones urbaines et industrielles de l'Europe occidentale (notamment la vallée du Rhône en France et la vallée du Pô en Italie), tandis que la partie Est reçoit des masses d'air provenant de l'Europe orientale, en particulier de la Pologne, de l'Ukraine et de la Russie. Le bassin méditerranéen est aussi sous l'influence de pollution particulière provenant des poussières Sahariennes (Vrekoussis et al., 2005), ainsi que de sources issues des grandes zones de forêt, particulièrement importantes pour les émissions de COV (FIGURE 1.12). Cette combinaison de sources d'émissions impactant le bassin induit des concentrations en certains gaz (CO, ozone, de NO_x, formaldéhyde...) et en aérosols en moyenne 2 à 10 fois plus élevées qu'à d'autres endroits de l'hémisphère nord (Lelieveld et al., 2002).

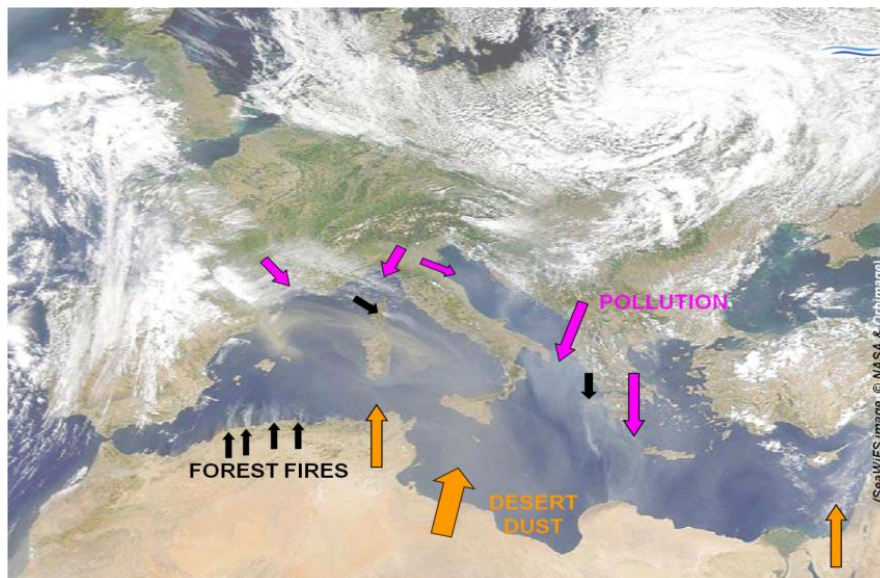


FIGURE 1.12 Bassin Méditerranéen à la confluence de plusieurs déversoirs de la pollution (source : François Dulac, LSCE).

La Méditerranée est donc une région particulièrement sensible à la pollution de l'air (Kouvarakis et al., 2000; Millán et al., 2000). En été, les conditions peu nuageuses et de fort ensoleillement favorisent les procédés d'oxydation en phase gazeuse et conduisent à la formation de niveaux élevés d'ozone, d'autres photo-oxydants et des aérosols qui ont des conséquences préjudiciables notamment pour la santé humaine et la croissance de la végétation (Lelieveld et al., 2002). Dans la basse troposphère méditerranéenne orientale (en site de fond ou site rural) les concentrations en ozone sont généralement plus élevées (10–12 ppbv, 20–40%) que sur des sites comparables de Europe du centre/nord (Kalabokas et al., 2007) (FIGURE 1.13). Aussi, les niveaux d'ozone affichent une augmentation particulièrement marquée en été (Kalabokas et al., 2007; Kourtidis, 2002; Lelieveld and Dentener, 2000; Millán et al., 2002; Richards et al., 2013).

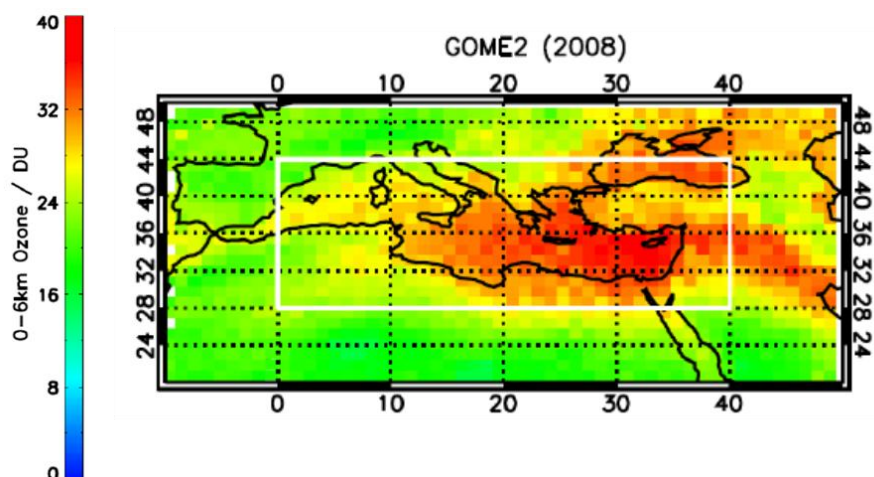


FIGURE 1.13 Répartition spatiale de l'ozone (unité Dobson) dans la basse troposphère en Méditerranée (concentrations intégrées entre la surface et 6 km d'altitude au-dessus de la mer) en été 2008, issue des observations satellitaires par synergie multispectrale des mesures de sondeurs GOME-2 dans l'UV (Richards et al., 2013).

Le seuil d'ozone fixé par la directive de l'Union européenne pour les dommages causés à la végétation ($65 \mu\text{g m}^{-3}$, soit 32 ppbv sur une moyenne de 24-h) est systématiquement dépassé pendant plus de 6 mois par an ; celui pour la santé humaine ($120 \mu\text{g m}^{-3}$, soit 60 ppbv en moyenne sur 8 heures) est dépassé pendant au moins 4 mois an⁻¹. Ces dépassements de seuil sont ainsi la norme, plutôt que l'exception, pour les régions côtières autour de la Méditerranée.

2.1.5. La Méditerranée : un « hot spot » du changement climatique

Finalement, la région méditerranéenne est une des zones du globe où les modèles s'accordent pour décrire un réchauffement très marqué et une diminution des précipitations en moyenne annuelle (IPCC 2001). Selon les prédictions, le bassin méditerranéen devrait subir au cours du 21^{ème} siècle un réchauffement plus marqué que celui en moyenne sur la planète et également plus marqué en été qu'en hiver (FIGURE 1.14). En raison du fait que son climat est particulièrement sensible aux changements globaux, la région méditerranéenne a été identifiée comme l'un des deux principaux « hot spots » du changement climatique (Giorgi, 2006). Les températures de l'air pourraient augmenter de 2,2 C° à 5,1 C° sur la période 2080–2099 par rapport à la période 1980–1999 (GIEC 2007, scénario A1B). Les spécialistes du climat prévoient une baisse sensible de la pluviométrie, comprise entre -4 et -27 % (GIEC 2007, scénario A1B), une augmentation des périodes de sécheresse se traduisant par une fréquence élevée des jours au cours desquels la température dépasserait 30 °C (Giannakopoulos et al., 2009). Les événements extrêmes de type vagues de chaleur, sécheresses ou inondations pourraient devenir plus fréquents et violents. L'ensemble de ces événements amplifieront les pressions déjà existantes sur l'environnement naturel liées aux activités humaines.

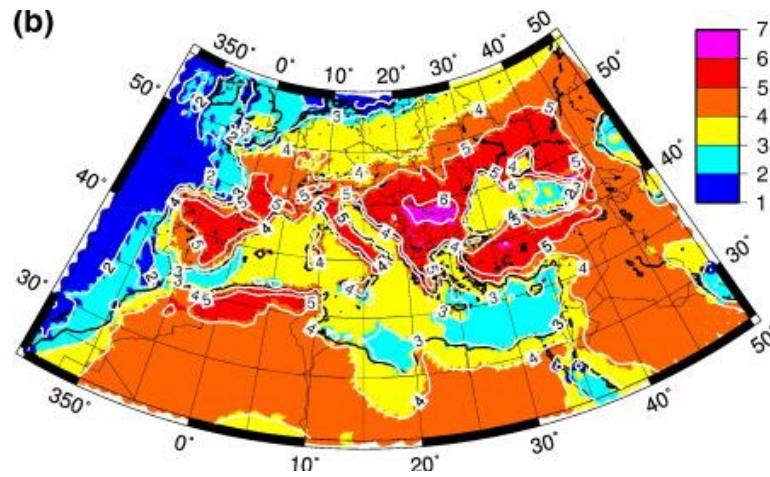


FIGURE 1.14 Variations moyennes des températures de l'air en été (°C) - 2070-2099 vs. 1961-1990 (Somot et al., 2008)

2.2. Les COVB en Méditerranée

En raison des températures élevées et du fort rayonnement, ainsi que de l'exceptionnelle biodiversité de la région, le potentiel d'émission de COV biogéniques en Méditerranée est élevé. Jusqu'à récemment, les études de modélisation visant à estimer les émissions biogéniques à l'échelle régionale (Guenther et al., 1995; Simpson et al., 1999) se basaient uniquement sur les taux d'émission déterminés dans des écosystèmes californiens de type méditerranéens. Cette simplification a été une source d'incertitudes considérables dans les modèles, car les taux d'émissions d'isoprène et de monoterpènes sont très variables en fonction des espèces émettrices et des conditions environnementales. Ainsi, au cours des dernières années, un effort de la communauté scientifique a été fait pour déterminer les taux d'émission des COVB, en particulier des isoprenoides, pour un certain nombre d'écosystèmes représentatifs du bassin méditerranéen (TABLEAU 1. 6). En Europe, les émissions de COVB dans la région méditerranéenne ont été étudiées dans la réserve naturelle de Castelporziano près de Rome, en Italie, dans une plantation d'orangers de Burriana au Nord Est de Valence, ainsi que dans une région rurale près de Montpellier, dans le cadre du projet européen BEMA (Biogenic Emissions in the Mediterranean Area) (Ciccioli et al., 1997; Kesselmeier et al., 1997; Owen et al., 2001; Seufert et al., 1997; Velentini et al., 1997a). Ces études ont été menées à l'échelle de la branche mais aussi à l'échelle de différents écosystèmes (forêt, pseudosteppe, et maquis) et ont permis l'amélioration des estimations de COVB à l'échelle régionale. Quelques autres études portant sur les flux d'émissions et les concentrations de COVB ont eu lieu, en France, au Portugal et en Grèce.

2.2.1. Estimation des émissions à l'échelle du végétal

Des études menées à l'échelle du végétal ont permis de caractériser les taux d'émission de COVB d'un certain nombre d'espèces végétales présentes en Méditerranée. En particulier dans le cadre de projet BEMA, Owen et al., (2001) ont étudiés les taux d'émissions de COVB pour une quarantaine d'espèces présentes dans des écosystèmes typiques de la région méditerranéenne : garrigue, maquis, forêts de chênes et de pins (TABLEAU 1. 6).

TABLEAU 1. 6 Ecosystèmes méditerranéens au sein desquels les émissions de COVB ont été mesurées par Owen et al., (2001)

Site	Type de végétation
Italie, Castelporziano (juin 1993 ; mai, Oct 1994)	Maquis : bruyères arborescentes (<i>Erica arborea</i>) et arbousiers (<i>Arbutus unedo</i>) Dunes : végétation éparse avec des plantes herbacées (<i>Stoechas Helichrusum</i>) et arbustes de plus grande taille (<i>Juniperus oxycedrus</i>) Forêt de chênes et pins
France, près de Montpellier (juin, septembre 1995)	Garrigue Pistachiers (<i>Pistacia</i> spp), cistes (<i>Cistus</i> spp), genévriers (<i>Juniperus</i> spp). Forêt de chêne pubescent (<i>Quercus pubescens</i>)
Espagne, près de Valence (septembre 1996 et juin 1997)	Milieu riverain : arbustes de prairie : laurier rose (<i>Nerium oleander</i>) et tamarix (<i>Tamaris</i> sp), saules (<i>Salix</i> spp.) et peupliers noirs (<i>Populus nigra</i>); Garrigue : thym (<i>Thymus vulgaris</i>), cistes (<i>Cistus salvifolius</i>)

Les résultats de ces études sont résumées sous forme de diagramme (FIGURE 1.15) et les espèces sont représentées en forts, moyens et faibles émetteurs d'isoprène et monoterpènes selon la classification de Guenther et al., (1995).

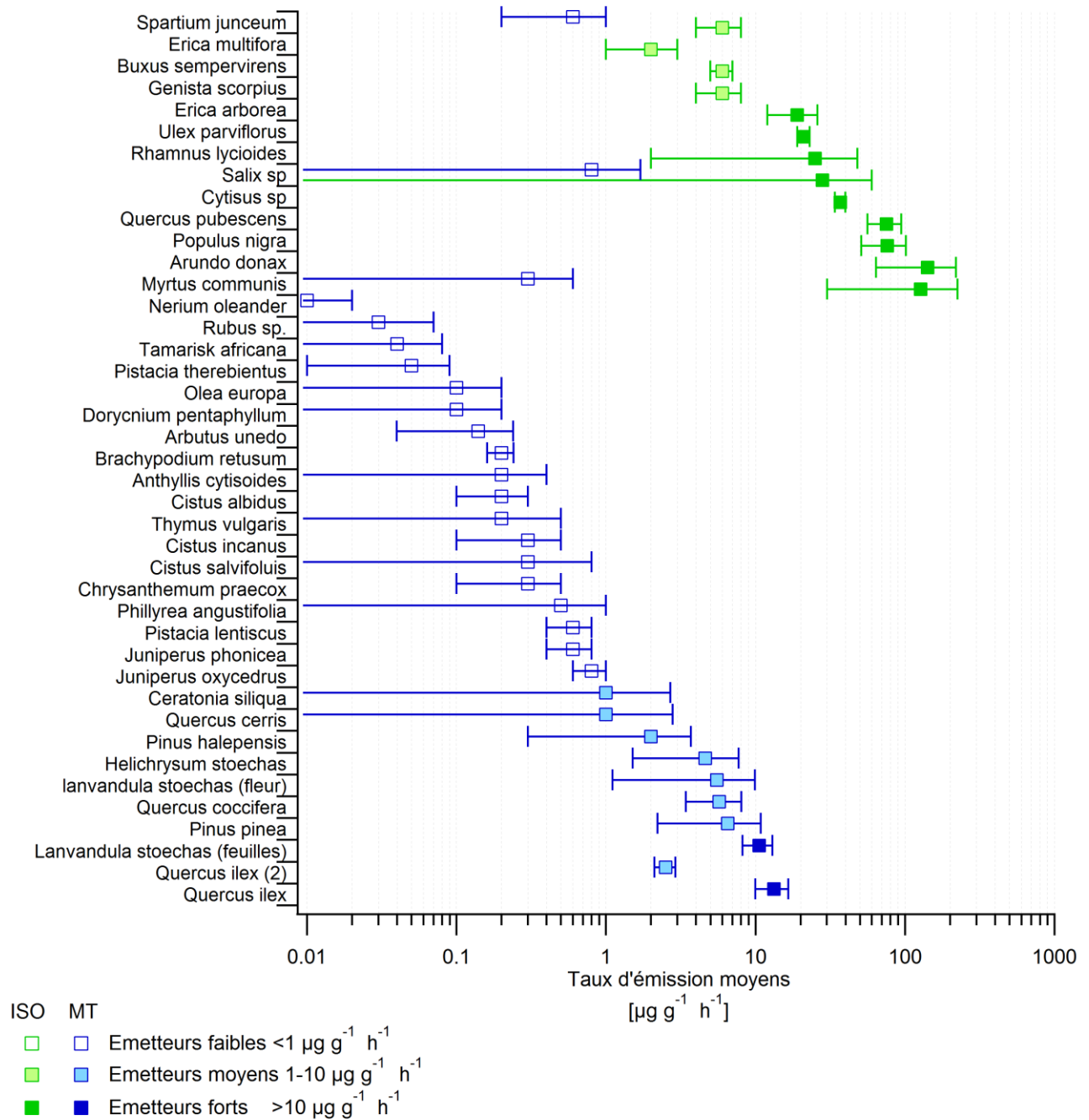


FIGURE 1.15 Taux d'émissions moyens d'isoprène (ISO) et des monoterpènes totaux (MT) pour 40 espèces méditerranéennes. Graphique construit à partir des données d' Owen et al., (2001).

Ces études ont montré que approximativement 70% des espèces étudiées en Méditerranée sont émettrices en monoterpènes contre 30% en isoprène. Toutefois, parmi les 13 espèces identifiées comme émettrices en isoprène, 70% sont de forts émetteurs tandis que 30% sont des émetteurs moyens. Au sein des espèces produisant des monoterpènes, se distinguent moins de 1% de forts émetteurs contre approximativement 25% et 75% d'émetteurs respectivement moyens et faibles. Plus

particulièrement, parmi les plus forts émetteurs de COVB se distinguent de nombreux chênes, tels le *Quercus ilex*, *Quercus pubescens* et *Quercus coccifera*.

Cette étude révèle aussi une très grande variabilité entre chaque espèce dans le nombre de composés émis. Ainsi, parmi les 40 espèces étudiées, 31 émettent moins de 10 composés différents, 8 espèces émettent entre 10 et 15 composés tandis que le chêne vert (*Quercus ilex*) émet à lui seul 19 terpenoïdes différents. Au total, les 40 espèces méditerranéennes étudiées émettent plus de 30 COV distincts, dont les plus fréquemment émis sont l' α -pinène (29 plantes sur 40), le limonène (28 plantes sur 40), le sabinène, le β -pinène et le myrcène. Evidemment, cette étude n'est pas exhaustive puisqu'elle ne s'intéresse qu'à 40 espèces sur 25000 présentes en région méditerranéenne. Elle permet néanmoins de quantifier les émissions en COVB pour certaines espèces dominantes dans la région. Elle illustre finalement la grande variabilité des facteurs d'émissions entre espèces et donc la limitation des modèles globaux qui utilisent une classification des espèces végétales en un nombre réduits de « types fonctionnels » (quinze familles dans le modèle MEGAN 2.1, (Guenther et al., 2012a).

2.2.2. Estimation des flux d'émission à l'échelle d'écosystèmes méditerranéens.

En raison de la biodiversité méditerranéenne et de la grande variabilité des émissions de COVB en fonction des espèces végétales, il est difficile d'extrapoler les flux d'émission à l'échelle de la plante pour estimer les flux à l'échelle d'un écosystème. Ainsi, lorsque le but d'une étude est de quantifier les flux d'émissions entrant dans l'atmosphère, et non pas d'étudier les paramètres physiologiques de la plante qui régissent les émissions, il est plus judicieux de mesurer les flux au-dessus de la végétation grâce à des méthodes micrométéorologiques (au-dessus d'une forêt par exemple.). Ces mesures directes de flux de COV ont été rendu possibles depuis quelques années grâce à l'avènement de nouvelles technologies. Toutefois, à ce jour leur réalisation sur le terrain reste sporadique, en particulier dans la région méditerranéenne (TABLEAU 1. 7).

TABLEAU 1. 7 Liste des mesures de flux de COVB par des méthodes micro-météorologiques au-dessus de différents types de végétation en Méditerranée.

Végétation (hauteur canopée)	Flux diurnes de COVB ($\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$)					Période	Méthode	Référence
	Isoprène	MT	Méthanol	Acétone	Acétald.			
Maquis : (1.2) <i>Arbutus unedo</i> , <i>Rosmarinus officinalis</i> , <i>Quercus ilex</i> ,	71-290 (std: 430) ¹	240-860 (std: 1100) ¹	370-440	180-450	180-360	mai-07	DEC ²	Davison et al. (2009)
Castelporziano, Italie								
Pseudo steppe (<1) <i>Asphodelus microcarpus</i> .	252-540 (std: 540) ¹	n.m ³	n.m ³	n.m ³	n.m ³	juin-93	GV ²	Ciccioli et al. (1997)
Castelporziano, Italie	360-1230 (std: 1620)	n.m ³	n.m ³	n.m ³	n.m ³	mai-94		
Forêt mixte (12) <i>Pinus pinea</i> , <i>Quercus ilex</i> <i>Myrtus</i> <i>Erica</i>	n.m ³	std ¹ : 14400	n.m ³	n.m ³	n.m ³	juin-93	GV ²	Schween et al. (1997b)
	n.m ³	std ¹ : 2340	n.m ³	n.m ³	n.m ³	mai-94		
Castelporziano, Italie	n.m ³	std ¹ : 3060	n.m ³	n.m ³	n.m ³	août-94		
Orangers (2.5-3.5) <i>Citrus sinensis</i> , <i>Citrus Clementi</i>	n.m ³	180-720	n.m ³	n.m ³	n.m ³	juin-97	REA ² GV ²	Darmais et al. (1999)
	n.m ³	252	n.m ³	n.m ³	n.m ³	juil-95	TREA ²	Ciccioli et al. (1999)
Valence, Espagne	n.m ³	756	n.m ³	360-2800	750-2800	mai-96	TREA ²	
Forêt de chênes (4-6) <i>Quercus pubescens</i> <i>Acer monspessulanum</i>	5400-10000	n.m ³	n.m ³	n.m ³	n.m ³	août-10	DEC ²	Baghi et al. (2012)
Haute-Provence, France								
Forêt de chênes (6-12) <i>Quercus pubescens</i>	55000	n.m ³	n.m ³	n.m ³	n.m ³	juin-01	GV ²	Simon et al. (2004)
Montmeyan, France								

¹std: Flux normalisés en conditions standard (T=30°C, PAR = 1000 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)

²méthodes aérodynamiques : GV, méthode de gradient vertical; (T)REA, (Trapped) relaxed eddy accumulation; DEC, disjunct eddy covariance ou eddy corrélation disjuncte.

³n.m : non mesurés

Les premières estimations de flux de COVB mesurés par des méthodes micro-météorologiques dans la région datent du projet BEMA 1 (1993-1994). En Italie, sur le site de Castelporziano situé à proximité de Rome, des flux de COVB ont été calculés à différentes saisons au-dessus d'une forêt de chênes et de pins, ainsi qu'au-dessus d'une végétation de Pseudosteppe. La forêt de chênes et de pins s'est révélée être fortement émettrice en monoterpènes avec des flux totaux variant entre 3060-14400 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ selon la saison. Parmi les monoterpènes, les composés majoritairement émis étaient l' α -pinène, le β -pinène et le limonène (Schween et al., 1997; Valentini et al., 1997a). Dans la pseudo steppe italienne, les émissions en isoprène ont dépassé les émissions de monoterpènes, et les flux normalisés d'isoprène ont atteint les 540 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ en juin 1993 et les 1620 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ en Mai 1994. Une telle divergence dans l'intensité des émissions d'isoprène a été expliquée par les auteurs par des différences dans l'activité physiologique de la végétation entre les deux saisons. Dans le cadre de la deuxième campagne BEMA, des flux de monoterpènes variant entre 180 et 750 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ont été calculés, pour une plantation d'orangers en Espagne (Ciccioli et al., 1999 et Darmais et al., 2000).

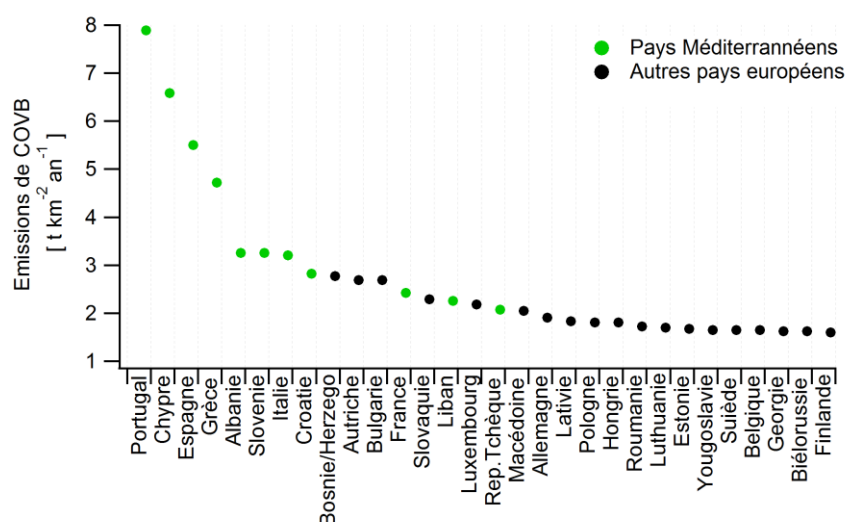
Plus de dix ans après le projet BEMA et avec l'avènement d'une nouvelle technique du nom de « disjunct eddy covariance » permettant la mesure de flux pour plusieurs COV (voir Chapitre 2), une nouvelle campagne a eu lieu sur le site de Castelporziano, au-dessus d'une végétation de maquis. Cette nouvelle campagne a permis d'évaluer en plus des flux de terpenoïdes, des flux de composés

oxygénés. Parmi les composés oxygénés étudiés, le méthanol, l'acétone et l'acétaldéhyde ont montré des flux comparables à ceux des terpenoïdes.

En France, des mesures de flux ont été réalisées à Montmeyan (Simon et al., 2005) et à l'Observatoire de Haute-Provence (Baghi et al., 2012). Elles ont permis de mesurer des flux d'émissions au-dessus d'une végétation très fortement émettrice en isoprène : deux forêts de chêne pubescent. Les résultats de ces deux études montrent dans les deux cas des flux d'émissions d'isoprène d'importants mais les valeurs données pour les deux études sont très différentes (un ordre de grandeur de différence) et sont basés que sur quelques jours de mesures. Ainsi, Simon et al. ont estimé des flux d'isoprène de l'ordre de $55000 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ contre $5400\text{-}10000 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ pour Baghi et al. Aussi à la vue de ces études et étant donnée la prépondérance du chêne pubescent dans la région méditerranéenne ainsi que de l'importance de ses émissions, il apparaît essentiel de mieux quantifier les émissions de ce type de végétation.

2.2.3. Niveaux de COVB en Méditerranée

La végétation méditerranéenne, notamment des pays d'Europe du Sud, se caractérise par la présence de quelques-uns des plus importants émetteurs de COVB (chênes, eucalyptus, plantes aromatiques de la garrigue et du maquis). Ce fort potentiel d'émission combiné aux conditions de température et d'ensoleillement élevés, résulte en des flux d'émission et des concentrations ambiantes de COVB très élevés. Une étude récente a montré que les pays méditerranéens affichent des émissions (par unité de surface) de COVB totaux 2 à 3 fois plus importantes que dans le reste de l'Europe (Steinbrecher et al., 2009). Cette différence entre Europe du sud et Europe du centre/nord est encore plus importante pour les émissions des monoterpènes, en raison de la présence de nombreuses plantes aromatiques sur le territoire méditerranéen. Parmi ces pays, arrivent en tête le Portugal, Chypre, l'Espagne et la Grèce, avec des taux d'émissions de COVB par unité de surface entre $4.5\text{-}8 \text{ t km}^{-2} \text{an}^{-1}$ (FIGURE 1.16)



Adapted from Steinbrecher et al., 2009

FIGURE 1.16 Densité d'émission de COVB par unité de surface pour différents pays Européens ou voisins.

Les émissions totales de COVB (isoprène, monoterpènes et oxVOC) peuvent atteindre les $1200 \text{ kg km}^{-2} \text{mois}^{-1}$ sur la Péninsule Ibérique, en Grèce, en Turquie (Steinbrecher et al., 2009). Quant aux concentrations ambiantes de COVB totaux dans différents sites ruraux ou sites de fonds

méditerranéens, elles varient en saison printanière ou estivale typiquement entre quelques centaines de pptv et quelques ppbv (FIGURE 1.17 et TABLEAU 1. 8).

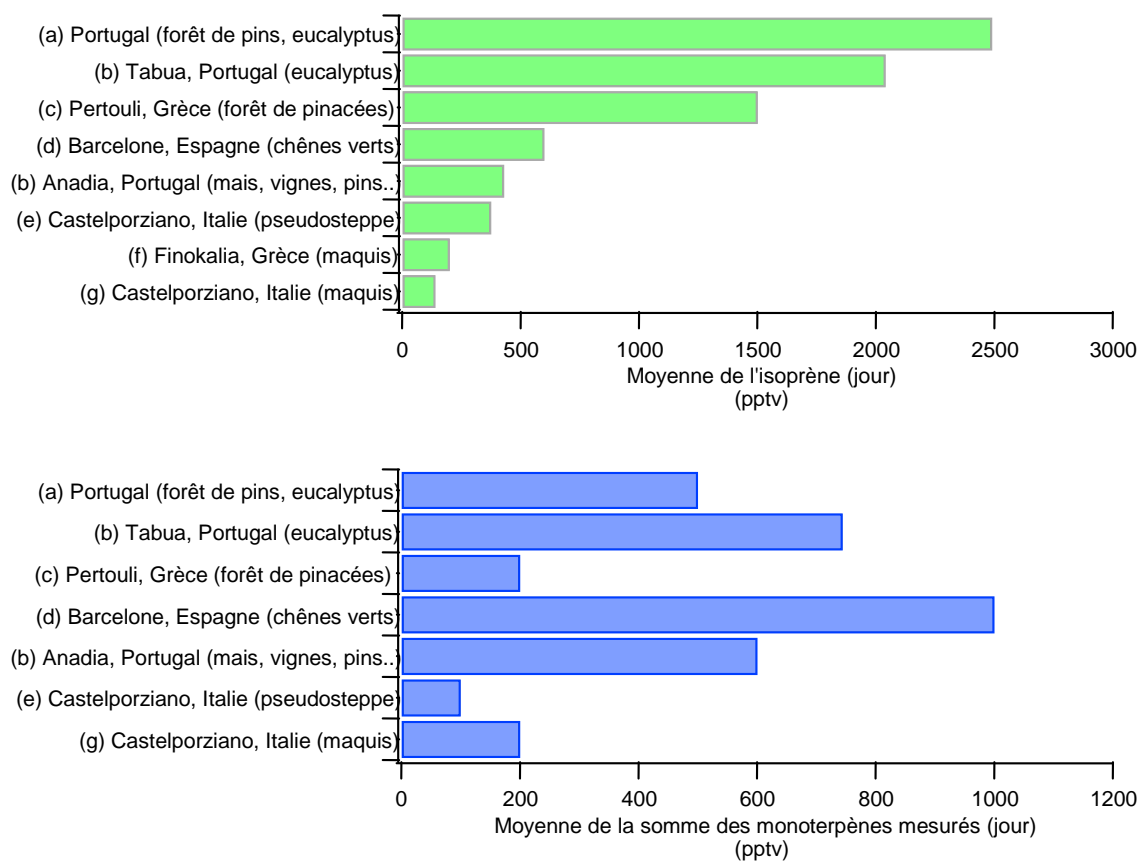


FIGURE 1.17 Concentrations typiques d'isoprène (haut) et monoterpènes (bas) enregistrés dans différents sites ruraux ou sites de fonds méditerranéens en saison printanière ou estivale. (voir Tableau pour informations complémentaires et références) (a) Pio et al., 2001, (b) Cerqueira et al., 2003 (c) Harrison et al., 2001, (d) Seco et al., 2011, (e) Kalabokas et al., 1997, (f) Liakakou et al., 2007, (g) Davison et al., 2009.

TABEAU 1.8 Liste des concentrations d'isoprènes et monoterpènes mesurés en région méditerranéenne dans des sites ruraux ou de fond pendant la période printanière ou estivale.

Site		Isoprène	α -pinène	β -pinène	MT	Période	Référence
Crète, Grèce Rural/marin maquis	\bar{C}_{24h}	80-140					
	$\bar{C}_{journal}$	120-230	n.m	n.m	n.m	été 2004	Liakakou et al., 2007
	C_{max}	370-1200					
Péloponnèse, Grèce Rural/ forêt mixte	\bar{C}_{24h}	780 (± 790)					
	$\bar{C}_{journal}$		n.m	n.m	n.m	juin-sept 1996	Moschonas et Glavas, 2000
	C_{max}	2350					
Castelporziano, Italie Pseudosteppe <i>Asphodelus</i> , <i>microcarpus</i>	\bar{C}_{24h}	280	-	-	360		
	$\bar{C}_{journal}$	376	68-142	15-50	100	mai 1994	Kalabokas et al., 1997
	C_{max}	-	-	-			
Castelporziano, Italie maquis <i>Arbutus unedo</i> , <i>Rosmarinus officinalis</i> , <i>Quercus ilex</i>	\bar{C}_{24h}	160-253			100-208		
	$\bar{C}_{journal}$	100-140	n.m	n.m	130-300	printemps 2007	Davison et al., 2009
	C_{max}	600			≤ 1200		
Pertouli, Grèce Forêt, <i>Abies Borisii-regis</i>	\bar{C}_{24h}	~1500	~740	~330	~1200		
	$\bar{C}_{journal}$	3000	143	~68	~200	août 1997	Harrison et al., 2001
	C_{max}	6900	2000 \leq	~	~2500		
Anadia, Portugal <i>maïs</i> , vignes, <i>Pinus Pinaster</i> , <i>Eucalyptus</i>	\bar{C}_{24h}	270	320	290	~730		
	$\bar{C}_{journal}$	430	180	130	~600	août 1996	Cerqueira et al., 2003
	C_{max}	~1000	~1200 \leq	~900 \leq	>2000 \leq		
Tábua, Portugal plantation d' <i>Eucalyptus</i>	\bar{C}_{24h}	1120	400	370	1289		
	$\bar{C}_{journal}$	2040	190	160	744	août 1996	Cerqueira et al., 2003
	C_{max}	6000	~1200 \leq	~1500 \leq	~3500 \leq		
Tábua, Portugal Forêt <i>Pinus Pinaster</i> , <i>Eucalyptus Globulus</i>	\bar{C}_{24h}	1490	260	320	~800		
	$\bar{C}_{journal}$	2490	130	180	~500	juin/juillet 1994	Pio et al., 2001
	C_{max}	12810	1370 \leq	1530 \leq	\leq		
Barcelone, Espagne Forêt de chênes <i>Quercus ilex</i>	\bar{C}_{24h}	~450	~224	-	~700		
	$\bar{C}_{journal}$	~600	~320	-	~1000	juillet/ août 2009	Seco et al., 2011
	C_{max}	1250		-	2560		
Montmeyan, France Forêt de chênes	C_{max}	10000				juin 2001	Simon et al., 2005

\leq : concentrations maximales la nuit.

2.3. Etude sur les impacts des COVB dans le bassin méditerranéen

Depuis la reconnaissance de la région méditerranéenne comme une région particulièrement sensible au réchauffement climatique par les experts climatologues et notamment ceux du GIEC, la Méditerranée est au cœur de la problématique des interactions entre pollution atmosphérique et changement climatique. En effet, il est prévu que cette évolution climatique aura des conséquences sur la qualité de l'air de la région puisque l'ensoleillement et la sécheresse sont des facteurs favorisant la pollution atmosphérique gazeuse et particulaire. De plus, le réchauffement et l'assèchement du bassin méditerranéen auront des répercussions importantes sur le biote régional. Dans ce contexte, et depuis les années 2000, un nombre croissant d'études a examiné l'impact des COVB sur les niveaux d'ozone, ainsi que sur la formation d'aérosols organiques secondaires en Méditerranée, et en Europe plus généralement.

Basés sur les taux d'émission de COV mesurés pendant la campagne BEMA dans une plantation d'orangers, Thunis and Cuvelier, (2000) ont examiné l'influence des émissions de COVB sur la formation d'ozone troposphérique dans la région de Burriana, sur la côte Est de l'Espagne (nord de Valence). Les résultats de cette étude ont montré que parmi les différents COV émis par les orangers à Burriana, ce sont les espèces carbonylées qui contribuent majoritairement à la formation d'ozone. L'impact maximal des émissions biogéniques totales sur la formation d'ozone a été évalué tout au plus à 10 ppbv, pour des valeurs maximales d'ozone de l'ordre de 100 ppbv.

L'impact des composés organiques volatils biogéniques sur la composition de la couche limite atmosphérique dans un site forestier en Grèce centrale a été étudié en utilisant un modèle chimique de boîte, capable de simuler la photochimie de l' α - et β -pinène et de l'isoprène dans la troposphère (Tsigaridis and Kanakidou, 2002). La production locale d'ozone a été estimée à 1 ppbv h⁻¹, dont un maximum de 60% a été attribué à la photo-oxydation des COVB. L'oxydation des COV s'est révélée être également une source importante de composés carbonylés et d'acides organiques contribuant à la formation de 1.5-4.3 ppbv de formaldéhyde, 0.2-1.1 ppbv d'acétone et 0.1-1 d'acide formique en journée. Cette étude a estimé que les COVB sont des précurseurs importants d'AOS et peuvent contribuer dans des conditions photochimiques favorables jusqu'à 38% des niveaux d'aérosols organiques totaux observés.

Cortonovis et al. (2005) ont quant à eux, étudié les interactions chimiques entre des panaches pollués de régions urbaines (Marseille) et industrielles (Martigues) du sud de la France, avec des émissions d'isoprène provenant d'une forêt de chênes à proximité (*Quercus pubescens*). Les auteurs ont calculé que les émissions d'isoprène sont responsables d'une augmentation de 37% des concentrations d'ozone à Marseille, si la forêt est située à une distance inférieure à 30 km. Dans la région industrielle de Martigues (qui connaît des niveaux de NO_x plus élevés que Marseille), l'impact des émissions biogéniques sur le panache est significatif à une distance maximale de 90 km, et l'augmentation des concentrations d'ozone peut atteindre 30%.

Plus récemment, en utilisant un modèle régional de chimie-transport, Curci et al., (2009) ont examiné l'impact des émissions biogéniques sur la variabilité de niveaux d'ozone en Europe, d'avril à septembre, pour les années 1997, 2000, 2001 et 2003. Selon cette étude, les émissions de COV biogéniques sont à l'origine d'une augmentation moyenne d'ozone de 5 ppbv en région méditerranéenne. Cette augmentation peut atteindre les 15-20 ppbv dans plusieurs endroits de la mer Méditerranée. Au-dessus des continents, le Portugal est le pays le plus touché par la production d'ozone due aux émissions de COVB. Les auteurs ont également souligné l'importance des oxydes d'azote, élevés dans les régions urbaines et faibles dans les régions rurales en tant que catalyseurs nécessaires pour une production efficace d'ozone à partir de l'oxydation des COV. Ainsi, ils ont montré que l'impact des COVB sur les niveaux d'ozone en été a plus d'importance près des métropoles, notamment à Porto (10-15 ppbv en moyenne) ou à Marseille (5-8 ppbv). L'incertitude globale de ces estimations a été estimée à environ $\pm 50\%$.

Finalement, Sartelet et al., (2012) ont estimé qu'en absence de COV biogéniques, les niveaux d'ozone en Europe seraient en moyenne 10-11 % inférieurs aux niveaux actuels. Selon cette étude, l'impact des COV biogéniques est maximal (35%) dans des environnements fortement émetteurs en COVB situés à proximité de centres urbains, comme la région de Milan en Italie par exemple (FIGURE 1.18). Toutefois, les auteurs précisent que l'impact des COVB sur la production d'ozone (10-11%) est inférieur à l'impact des COV anthropiques (38-42%). Par ailleurs, concernant la production d'AOS, l'impact des émissions biogéniques a été évalué à plus de 72% contre 10-16% pour l'impact des COV anthropiques.

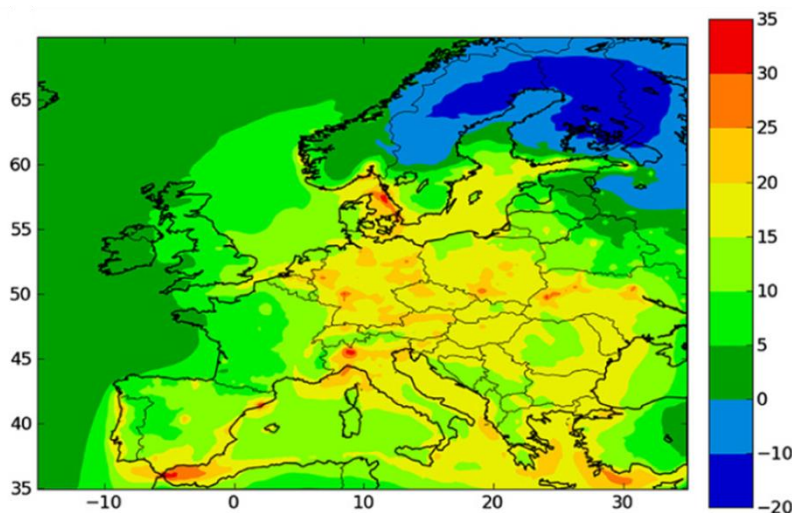


FIGURE 1.18 Différence relative (en %) des concentrations d'ozone (gauche) moyennées pour le mois de juillet et août 2006, simulées avec et sans émissions de COVB.(d'après Sartelet et al., 2012)

Toutefois, ces estimations sont encore associées à de larges incertitudes, en partie car les émissions de COVB à l'échelle régionale restent encore mal décrites.

3. Positionnement de la thèse et Objectifs

Ce chapitre a mis en évidence l'importance d'étudier les COV biogéniques. En effet, en dehors de milieux fortement urbanisés, les émissions naturelles deviennent la principale source à prendre en compte si l'on veut estimer correctement les concentrations de polluants comme l'ozone ou les aérosols organiques secondaires. Par ailleurs, tandis que les inventaires d'émission des composés anthropiques sont relativement bien connus, de fortes incertitudes demeurent quant à l'intensité des émissions de COV biogéniques. Les enjeux liés aux émissions de COVB sont d'autant plus importants en région méditerranéenne en raison du potentiel d'émission élevé ainsi que des événements réguliers de pollution photochimique. Malgré cela, les mesures sur le terrain restent encore très sporadiques avec moins d'une dizaine d'écosystèmes qui ont été étudiés dans l'ensemble du bassin.

Dans ce contexte, cette thèse propose, à travers des campagnes de mesures intensives, la caractérisation expérimentale des COV biogéniques dans deux sites méditerranéens. Plus précisément les objectifs de ce travail sont de :

- documenter les niveaux de COV biogéniques dans deux sites ruraux représentatifs d'écosystèmes méditerranéens
- quantifier les taux d'émission d'une forêt de chêne pubescents, une espèce très largement établie en région méditerranéenne
- d'évaluer l'importance des processus intra canopée pour une forêt dont la structure est caractéristique des forêts méditerranéennes.
- d'évaluer la contribution des COV biogéniques à former des composés oxygénés
- finalement, d'étudier le potentiel des COVB à former de l'ozone

Afin de répondre à ces objectifs deux campagnes de mesure ont eu lieu. La première campagne s'inscrit dans le cadre du projet ANR CANOPEE. Le site d'étude est la forêt de chêne pubescent de l'Observatoire de Haute Provence, sélectionné en raison de l'homogénéité de sa végétation, fortement émettrice en isoprène (chapitre 3). La deuxième campagne de mesure s'inscrit dans le cadre du programme ChArMEx 2013. Elle a pris place sur le site du Cap Corse, situé à distance des sources anthropiques et qui abrite une diversité d'espèces végétales (chapitre 4). Au cours de chacune de ces campagnes, de nombreuses techniques de mesure ont été mises en œuvre, afin de mesurer simultanément et à haute résolution temporelle un grand éventail de composés. Le détail des méthodes expérimentales fait l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE 2

METHODES DE MESURE DES COV ET ANALYSE DES DONNEES

Cette thèse repose sur les données de COV recueillies au cours de différentes campagnes de mesures conduites en région méditerranéenne. L'expérimentation mise en oeuvre pour la collecte des données est présentée dans ce chapitre. Dans un premier temps, le principe de fonctionnement des différents instruments analytiques déployés lors des campagnes sont présentés. Le principe de la technique de la corrélation disjointe des turbulences (ou *Disjunct Eddy Covariance*) pour la mesure directe des flux de COV à l'échelle d'un écosystème est également détaillé. Dans un second temps, ce chapitre décrit pour chacune des campagnes de mesure, la stratégie expérimentale adoptée et les performances analytiques obtenues. Enfin, les outils numériques utilisés pour la représentation et le traitement des données sont également présentés.

CHAPITRE 2	67
1. Instruments analytiques pour la mesure des COV	69
1.1. Spectrométrie de masse par réaction de protonisation (PTR-MS)	69
1.1.2. Composés mesurés par le PTR-MS	71
1.1.3. Identification des composés	72
1.1.4. Quantification des composés.	73
1.2. Chromatographie gazeuse - détection par ionisation de flamme	76
1.2.1. Principe de la mesure	76
1.2.2. Composés mesurés	76
1.2.3. Analyse des chromatogrammes : identification et quantification des composés mesurés	77
1.3. Mesure du Formaldéhyde par la méthode de Hantzsch	79
1.3.1. Principe de la mesure du formaldéhyde	79
2. Méthodes de mesure des flux de COV	81
2.1. Méthodes Micro-météorologiques	81
2.1.1. Prérequis théoriques	81
2.1.2. Principe de la méthode d'Eddy Covariance	81
2.2. Echanges gazeux à l'échelle de la branche - Méthodes des chambres d'enfermement	85
3. Présentation des campagnes de mesure	86
3.1. La Campagne CANOPEE 2012	86
3.1.1. Stratégie expérimentale et parc instrumental	86
3.1.2. Montage d'échantillonnage pour les mesures atmosphériques	87
3.1.3. Mesure de l'isoprène par GC-FID	88
3.1.4. Mesure des COV par PTR-MS	89
3.1.8. Flux de chaleur latente mesurés par DEC et comparaison avec la méthode de référence.	97
3.1.10. Bilan de la campagne CANOPEE	99
3.2. Campagne ChArMEx	101
3.2.1. Parc Instrumental et Stratégie Expérimentale	101
3.2.2. Mesure des hydrocarbures légers par GC-FID	102
3.2.3. Mesure du Formaldéhyde par la méthode de Hantzsch	105
3.2.6. Bilan de la campagne ChArMEx SOP.	110
3.3. Campagnes de mesure complémentaires	111
4. OUTILS NUMERIQUES	113
4.1. Outils pour l'analyse descriptive des données	113
4.1.1. Analyse statistiques uni-variée : les boîtes à moustaches	113
4.1.2. Analyse statistique multivariée	113

1. Instruments analytiques pour la mesure des COV

1.1. Spectrométrie de masse par réaction de protonisation

1.1.1. Principe de la mesure

Le PTR-MS (Proton Transfer Reaction -Mass Spectrometry) est un instrument analytique très sensible, permettant de quantifier en temps réel, de nombreux composés organiques volatils dans l'air. Comme son nom l'indique, le PTR-MS est un spectromètre de masse basé sur une méthode d'ionisation chimique : la protonisation. Développé dans les années '90 par l'institut *für Ionenphysik* de l'université d'Innsbruck, il a été commercialisé quelques années plus tard par la société IONICON Analytik (Innsbruck, Autriche)

Le PTR-MS est constitué de quatre parties principales (FIGURE 2.1) :

1. La source d'ions qui permet de former des protons H_3O^+
2. La chambre réactionnelle (ou drift tube), où a lieu la réaction d'ionisation des COV
3. Le quadripôle (QMS : Quadripôle Mass Spectrometer) permettant la séparation des COV
4. Le détecteur (SEM : Secondary Electron Multiplier), qui convertit le signal ionique en signal électrique

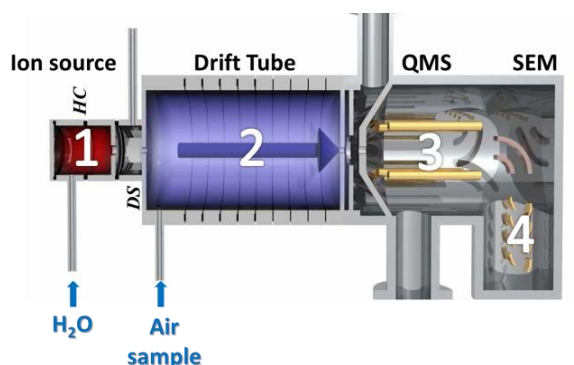
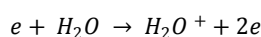
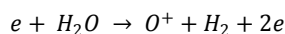
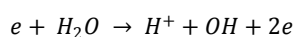
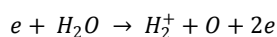


FIGURE 2.1. Représentation schématique du PTR-MS (source © Ionicon Analytic)

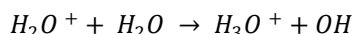
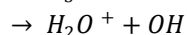
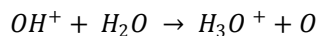
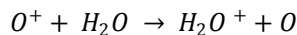
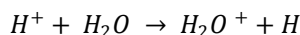
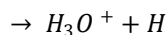
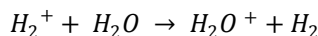
[a] La source d'ionisation

Le plus grand atout du PTR-MS, en comparaison avec la majorité des spectromètres de masses, est son mode d'ionisation. En effet, contrairement aux méthodes classiques, tel que l'ionisation par impact électronique, l'ionisation par protonisation est une ionisation douce conduisant à des taux de fragmentation faibles.

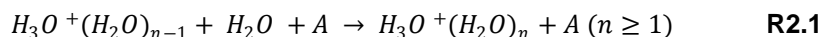
Dans la source d'ionisation du PTR-MS, de la vapeur d'eau (produite à partir d'eau milliQ) subit une décharge électrique sur une cathode creuse. Les molécules d'eau sont fractionnées dans la cellule de la cathode creuse (hollow cathode-HC) et sont ionisées de la manière suivante :



Ces fragments sont alors recombinaés dans la deuxième cellule de la source (drift source-DS) pour former les ions hydroniums (H_3O^+) suite à des séquences réactionnelles de type ion-molécule:



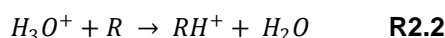
En plus des ions primaires H_3O^+ , d'autres ions secondaires ou impuretés vont être inévitablement formés. Ainsi, la vapeur d'eau donne naissance à des amas de molécules d'eau, appelés aussi 'clusters' d'eau de second ordre $H_3O^+(H_2O)$ et de troisième ordre $H_3O^+(H_2O)_2$.



Additionnellement, des ions O_2^+ et NO^+ sont formés suite à une remontée en sens inverse de l'air depuis la chambre réactionnelle vers la source d'ions. Les fractions mesurées pour ces ions doivent être inférieures à 1% des ions primaires pour NO^+ et inférieures à 2% des ions primaires pour O_2^+ . Si ces valeurs sont respectées cela témoigne d'un régime de fonctionnement stable de la source d'ionisation. Au contraire, si les fractions sont trop élevées, elles peuvent subir des réactions de transfert de charge avec la plus grande partie des COV et ioniser des espèces qui normalement ne peuvent pas être détectés par PTR-MS. Toutefois, malgré la production des ions secondaires (clusters d'eau, O_2^+ et NO^+), le rendement de production des ions primaires H_3O^+ est généralement supérieur à 99.5%. Cette haute pureté dans la production des ions primaires permet d'éviter toute étape additionnelle de présélection des ions à la sortie de la source. Ainsi, contrairement à d'autres méthodes d'ionisation chimique qui nécessitent l'utilisation d'un quadripôle en sortie de la source, ici les ions H_3O^+ sont directement dirigés vers la chambre de réaction où ils sont mis en contact avec le gaz à analyser.

[b] La chambre réactionnelle (ou drift tube)

La chambre réactionnelle, plus communément appelé 'drift tube', est un tube formé d'une série d'anneaux en inox séparés à distance égale par des anneaux isolants en Téflon assurant un scellement hermétique de cette chambre et un fonctionnement sous vide (3.5×10^{-5} mbar). Une série de résistances est connectée entre les anneaux métalliques. Un gradient de tension est appliqué sur les différents anneaux métalliques et le champ électrique homogène établi permet alors d'accélérer les molécules chargées afin de faciliter les collisions et les échanges de protons. C'est ici qu'a donc lieu la réaction entre les cations H_3O^+ et les molécules organiques de l'air (dénommées R ici) selon l'équation ci-dessous :



Cette réaction est énergétiquement possible pour tous les composés ayant une affinité protonique supérieure à celle de l'eau ($>166,5 \text{ kcal mol}^{-1}$).

En raison de la présence d'un champ électrique dans la chambre de réaction, l'énergie ionique est étroitement liée au champ réduit E/N , où E est le champ électrique (unité : $V \cdot cm^{-1}$) et N est la densité du gaz (unité: $molécule/cm^3$). Un ratio E/N trop élevé conduit à une augmentation du taux de fragmentation des molécules, tandis qu'un ratio trop faible augmente le taux de formation des clusters d'eau. Aussi, le réglage du voltage et de la pression du drift permettent de faire varier le ratio E/N à la valeur désirée c'est-à-dire entre 120-160 Td ($1 \text{ Td} = 10^{-17} V \cdot cm^2 \text{ molécule}^{-1}$) typiquement.

[c] Le quadripôle

Une fraction du flux ionique venant de la chambre de réaction est extraite par pompage (pompe turbo moléculaire) et injectée dans le quadripôle où les molécules protonisées sont alors séparées en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). Cette sélection s'effectue grâce au réglage des tensions appliquées sur chaque paire d'électrode ce qui a pour conséquence de stabiliser la trajectoire des ions du m/z désiré afin qu'ils atteignent le détecteur. Les ions présentant un m/z différent sont quant à eux expulsés (FIGURE 2. 2). Le quadripôle est donc un analyseur spécifique en cela qu'il ne permet pas la détermination simultanée d'ions de masse différente. Toutefois cela est compensé par sa facilité de paramétrage qui autorise une grande vitesse de balayage. La rapidité entre deux scans successifs rend donc possible, dans les limites de l'appareil, l'analyse « simultanée » de plusieurs composés. Il s'agit en fait d'une analyse séquentielle à haute fréquence.

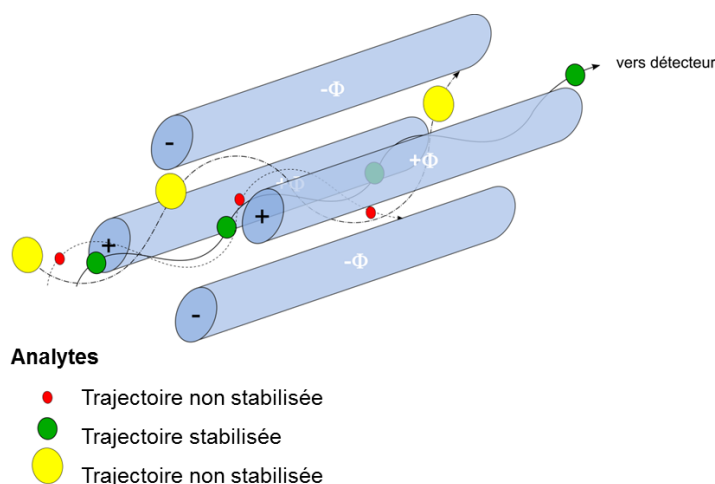


FIGURE 2. 2 Représentation schématique de la trajectoire des ions dans le quadripôle.

Le PTR-MS permet ainsi une analyse des différents constituants d'un mélange complexe à condition que les composés présents dans ce mélange ne soient pas de la même masse moléculaire.

[d] Le détecteur

Après séparation, les ions sont analysés grâce à un détecteur SEM (Secondary Electron Multiplier) fonctionnant en mode « pulsé ». Le signal ionique est alors converti en signal électrique et amplifié par la formation d'électrons secondaires à l'aide de tubes en verre dopés au plomb.

1.1.2. Composés mesurés par le PTR-MS

La réaction de protonisation (R2) est exothermique et donc énergétiquement possible pour tous les composés ayant une affinité protonique supérieure à celle de l'eau, c'est-à-dire supérieure à $166,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ (soit 691 kJ mol^{-1}). L'affinité protonique des principaux constituants de l'atmosphère (N_2 , O_2 , Ar , CO_2) étant inférieure à celle de l'eau, ces derniers ne réagissent pas avec les ions H_3O^+

et n'interfèrent donc pas avec la mesure. En revanche, un large éventail de COV de natures chimiques variées (alcènes, composés aromatiques, oxygénés, azotés etc.) sont détectables par le PTR-MS (FIGURE 2.3).

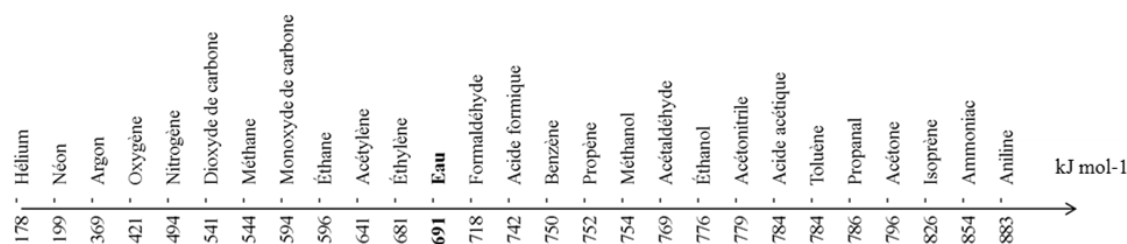
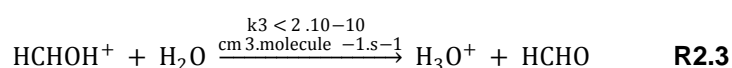
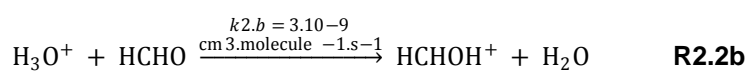


FIGURE 2.3 Classement d'une sélection de composés en fonction de leur affinité protonique

La mesure de composés ayant une affinité protonique légèrement supérieure à celle de l'eau peut s'avérer toutefois difficile. C'est le cas du formaldéhyde, qui possède une affinité avec les protons égale à 718 kJ mol⁻¹. La réaction de protonisation du formaldéhyde (R2.2b) a par conséquent une faible exo thermicité, et entre en compétition avec la réaction inverse, R2.3.



La constante de vitesse de la réaction inverse est bien inférieure à la constante de vitesse de la réaction de protonisation du formaldéhyde (Hansel et al., 1997). Néanmoins, la concentration en eau dans la chambre de réaction étant fortement supérieure à celle du formaldéhyde, dans ces conditions la réaction inverse n'est pas négligeable par rapport à la réaction directe. Le transfert des protons entre H_3O^+ et le formaldéhyde est moins efficace et dépend donc de l'humidité de l'air échantillonné.

1.1.3. Identification des composés

Malgré la capacité du PTR-MS à mesurer une large gamme de COV, sa mesure étant basée sur la masse, le PTR-MS ne peut pas dissocier les isomères et les isobares (comme la méthacroléine et la méthyl vinyl cétone, par exemple). Ainsi, plusieurs composés peuvent interférer sur la même masse et la contribution de chacun est alors difficile à évaluer. L'interprétation des spectres de masse est aussi alourdie par la fragmentation des ions (TABLEAU 2. 1). Même si l'ionisation chimique à base de transfert de protons est une ionisation douce, certains composés peuvent être fragmentés dans la chambre de réaction, et donc contribuer à des masses inférieures à celle de l'ion parent. C'est le cas par exemple des monoterpènes (m/z 137.0) qui fragmentent fortement (en particulier pour des champs E/N élevés) et contribuent au signal de la masse m/z 81.0.

De nombreuses études d'inter-comparaison entre PTR-MS et autres méthodes analytiques ont permis d'évaluer la contribution de différents COV sur chaque masse dans différents environnements. En se basant sur ces études, des hypothèses peuvent être faites quant à l'identification des composés.

TABLEAU 2. 1 Contribution des COV aux signaux de différentes masses du PTR-MS

<i>m/z</i>	Composés Parents	Fragments
31.0	Formaldéhyde	
33.0	Méthanol, $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$	
42.0	Acétonitrile	
45.0	Acétaldéhyde	
57.0		
59.0	Acétone, Propanal	
61.0	Acide Acétique, Glycoaldéhyde	Ethyl-acétate
69.0	Isoprène, Furanes	MBO, 2- et 3-Methyl butanal
71.0	MVK, MACR, Pentanone, Crotonaldéhyde	ISOPPOH
73.0	MEK, MGLYOX, Methylpropanal, Butanal	
75.0	Hydroxyacétone, Acide Propionique	
79.0	Benzène	
81.0		Monoterpènes
93.0	Toluène,	Monoterpènes
137.0	Monoterpènes	

1.1.4. Quantification des composés

La réponse du PTR-MS est donnée en coups par seconde (cps). Afin de convertir le signal brut en une concentration, il est nécessaire de soustraire au signal de la mesure atmosphérique le signal du « blanc » instrumental, puis de normaliser le signal obtenu par rapport au nombre d'ions primaires. Une fois que le signal des composés analysés est rapporté en termes de coups normalisés s^{-1} (ncps), les coefficients de calibration sont alors utilisés pour remonter aux rapports de mélange volumique (ppbv). Ces 3 étapes nécessaires à la quantification des composés sont décrites en détail dans le texte qui suit :

[a] Détermination du bruit instrumental

Le bruit de fond instrumental intègre le bruit électronique ainsi que les éventuels dégazages des parois du système. Il doit être déterminé pour chaque masse afin d'être soustrait du signal atmosphérique. Afin de déterminer le bruit de l'instrument, un « blanc » instrumental doit être effectué régulièrement (1 fois par jour au minimum, 5 min toutes les heures au mieux). Le « blanc » ou « air zero » consiste à faire dévier le circuit de gaz prélevé à travers un catalyseur. Les COVs présents dans l'air sont détruits par oxydation sans pour autant modifier l'humidité pouvant être à l'origine de la variation du bruit de fond de certaines masses. Les valeurs réelles des teneurs atmosphériques sont obtenues après la soustraction des mesures obtenues pendant le « blanc ».

[b] Normalisation des données

La réponse de l'appareil est en relation étroite avec le nombre de protons H_3O^+ . Or le nombre d'ions H_3O^+ produits par la vapeur d'eau n'est pas constant, il varie entre autres en fonction de la quantité d'eau contenue dans le réservoir et a tendance à diminuer au cours du temps. Afin de s'affranchir de cette variabilité, le signal doit donc être normalisé. Par convention, le signal brut est normalisé par rapport à 1 million de coups sec^{-1} des ions primaires (H_3O^+ , m/z 19). Toutefois, la présence d'ions H_3O^+ étant bien trop importante (10^7 cps en ordre de grandeur), une mesure directe de la masse 19 par le quadripôle pourrait saturer le détecteur. C'est pourquoi, représentative des ions primaires, la première masse suivie est la masse 21, correspondant à l'ion H_3O^+ constitué de l'isotope de l'oxygène ($Z = 18$). Connaissant ensuite le rapport des deux ($^{16}O/^{18}O \sim 500$), il est possible d'en déduire le nombre d'ions H_3O^+ primaires ($Z=16$).

Afin de s'affranchir des variations de réponse du PTR-MS dues à l'humidité, le signal est aussi normalisé par rapport aux clusters d'eau $H_3O^+(H_2O)$ enregistrés à la masse m/z 37 et témoin du taux d'humidité de l'échantillon analysé (de Gouw and Warneke, 2007).

Au final on obtient la relation de normalisation suivante :

$$I(RH_i^+)_{norm} = 10^6 \times \left(\frac{I(RH_i^+)}{m/z21*500+m/z37} - \frac{I(RH_i^+)_{zero}}{m/z21_{zero}*500+m/z37_{zero}} \right) \quad \text{EQ 2.1}$$

[c] Sensibilité et calibration des données

Les données normalisées sont finalement converties à des rapports de mélange (ppbv) en tenant compte de la sensibilité normalisée du PTR-MS pour chaque composé. On définit la sensibilité normalisée du PTR-MS comme étant le signal normalisé d'un ion RH^+ obtenu pour un rapport de mélange volumique de 1 ppbv. L'unité de la sensibilité est donc donnée en coups normalisés par seconde et par ppbv ($ncps\ ppbv^{-1}$).

$$VMR = \frac{I(RH_i^+)_{norm}}{S_{norm}} \quad \text{EQ 2.2}$$

$$VMR = 10^6 \times \left(\frac{I(RH_i^+)}{m/z21*500+m/z37} - \frac{I(RH_i^+)_{zero}}{m/z21_{zero}*500+m/z37_{zero}} \right) \times 1/S_{norm} \quad \text{EQ 2.3}$$

La sensibilité du PTR-MS dépend de nombreux facteurs comme l'efficacité d'extraction des ions depuis la chambre de réaction vers le quadripôle, l'efficacité de transmission du quadripôle et l'efficacité de détection du SEM pour chaque masse.

Une expression détaillée de la sensibilité du PTR-MS peut être calculée en tenant compte des constantes de réaction, des conditions opératoires (P,T) et des coefficients de transmission des ions primaires et des autres molécules :

$$S_{norm_calculated} = \frac{T(RH_i^+)}{T(H_3O^+)} \times k_i \times \frac{L^2 \times P_{drift}^2 \times Na \times T_{std}^2}{10^3 \times U_{drift} \times \mu_0 \times V_m \times P_{std}^2 \times T_{drift}^2} \quad \text{EQ 2.4}$$

Avec : $T(H_3O^+)$ et $T(RH_i^+)$: facteur de transmission de H_3O^+ et RH_i^+
 T_{drift} et P_{drift} : temperature (°C) et pression (mbar) dans la chambre de réaction
 k_i : constante de transfert de proton ($cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)
 Constantes : $P_{std}=1013\ mbar$; $V_m=22400\ cm^3$, $T_0=273.15K$

Toutefois, une incertitude de l'ordre de 50% est associée à ce calcul théorique en raison de l'incertitude sur les constantes de réaction et sur les facteurs de transmission. Des études ont aussi montré que la sensibilité du PTR-MS peut dépendre du taux d'humidité de l'échantillon analysé (de

Gouw and Warneke, 2006). Afin de s'affranchir de ces inconvénients, il est préférable d'effectuer des calibrations à partir d'un mélange étalon.

Le PTR-MS est calibré au laboratoire, mais aussi sur le terrain (au départ et à la fin de chaque campagne de mesure) grâce à l'unité de Calibration GCU (Gas Calibration Unit, Ionimed Analytik GbmH, Austria). L'unité de Calibration GCU est un système automatisé de dilution qui génère des quantités variables mais connues de composés gazeux et qui nous permet ainsi d'effectuer facilement des calibrations dans une large gamme de concentrations (composition de l'étalon interne de la GCU en ANNEXE 1). Les résultats des calibrations effectuées lors de chaque campagne de mesure sont présentés dans la suite du chapitre.

1.2. Chromatographie gazeuse - détection par ionisation de flamme

1.2.1. Principe de la mesure

La société Chromatotec (airmoVOC C2-C6, Saint Antoine, France) a développé un chromatographe en phase gazeuse à haute performance avec une détection par ionisation de flamme (GC-FID) et une préparation de l'échantillon en ligne. Il permet d'analyser des polluants dans des gammes de concentrations allant de l'air ambiant (dizaines de pptv) à des émissions plus importantes (de l'ordre du ppmv). Un cycle de mesure dure 30 minutes et comporte les 4 étapes décrites ci-dessous :

[a] Echantillonnage et Préparation de l'échantillon en ligne :

L'échantillon gazeux est aspiré pendant 10 minutes par une pompe externe à un débit de 18 mL min^{-1} . L'air passe d'abord par un sécheur par perméation (Nafion®) externe au système afin d'éliminer toute trace d'eau. L'air arrive alors à l'intérieur de l'analyseur et passe à travers un piège, formé d'un tube de silice fondue de petit diamètre contenant des substances poreuses (Carbopack B™, Carbotrap C®, Carboxène), qui permet d'extraire les composants du gaz suivant leur affinité avec cette phase. L'échantillon est d'abord en contact avec le Carbopack où les composés les plus lourds sont piégés puis avec le Carbotrap et enfin avec le Carboxène où les composés non retenus sur les premières phases sont alors piégés. Les composés à 2 carbones (C2) sont piégés sur le Carboxène à température inférieure à l'ambiante, pour cela le piège est refroidit par une cellule à effet Peltier à -8°C .

[b] Injection de l'échantillon dans la colonne analytique

Le piège est chauffé à 220°C afin de désorber les composés. Lorsque la désorption thermique est terminée, une injection 'flash' des COV est effectuée dans la colonne analytique. L'échantillon est introduit dans la colonne analytique par le flux du gaz vecteur (H_2).

[c] Séparation Chromatographique

La colonne capillaire métallique (Porous Layer Open Tubular Column PLOT, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$; Varian Inc; 0.53 mm de diamètre interne, 25 m de longueur) est située dans un four dont la température est programmée avec un gradient. Les composants de l'échantillon sont séparés en fonction de leurs affinités différentielles pour les phases stationnaires et mobiles qui leurs sont spécifiques.

[d] Détection

A l'extrémité de la colonne, un détecteur à ionisation de flamme FID est utilisé pour l'analyse des composés carbonés en sortie de colonne. Le détecteur FID détecte les ions produits par une substance lorsqu'elle est ionisée par une flamme. Cette flamme provient de la combustion de l'hydrogène dans l'air. Deux électrodes sont utilisées pour créer une différence de potentiel et collecter les ions carbonés. Le courant électrique produit par ces charges est proportionnel au nombre de carbones réduits par la flamme par unité de temps. Ce courant est amplifié par un électromètre est transformé en tension, qui est alors dirigé vers un enregistreur.

1.2.2. Composés mesurés

L'analyseur airmoVOC C2-C6 permet de mesurer tous les hydrocarbures légers présentant entre 2 et 6 carbones : des alcanes, alcènes et alcynes. En pratique, les composés pouvant être identifiés et quantifiés sont ceux présents dans les étalons gazeux. Les 17 composés contenus dans le mélange de la bouteille NPL (National Physics Laboratory, UK) utilisée comme étalon gazeux sont présentés dans le **TABLEAU 2. 2**.

TABLEAU 2. 2 Hydrocarbures légers contenus dans le mélange étalon NPL.

Alcanes	Alcènes	Alcyne	Aromatique
Ethane	Ethylène	Acétylène	Benzène
Propane	Propène		
I-butane	Trans-2-butène		
N-butane	1-butène		
Iso-pentane	Cis-2-butène		
N-hexane	1,3 butadiène		
cyclohexane	Trans-2-pentène		
2-methylpentane	1-pentène		

1.2.3. Analyse des chromatogrammes : identification et quantification des composés mesurés

L'analyse des chromatogrammes permet d'identifier et quantifier les composés présents dans un mélange gazeux. Les logiciels d'acquisition et de post-traitement fournis par le constructeur de l'Airmo VOC C2-C6 permettent de procéder à cette analyse.

[a] Analyse qualitative : Identification des composés

L'identification des composés est réalisée en fonction des temps de rétention. Une table d'identification (fournie par le constructeur du AirmoVOC C2-C6) permet de trier les différents composés selon leur ordre de sortie de colonne. Le logiciel Vistachrom permet alors d'identifier automatiquement les composés du mélange gazeux (FIGURE 2. 4).

Toutefois les temps de rétention peuvent varier dans le temps, notamment en fonction du débit, de la température d'élution et du vieillissement de la colonne. Il est donc nécessaire de vérifier que les temps de rétention sont stables dans le temps, et dans le cas contraire, de les ajuster avant tout traitement automatique. Pour cela, il faut régulièrement effectuer des calibrations et comparer les temps de rétention de la table d'identification à ceux des pics du chromatogramme obtenus.

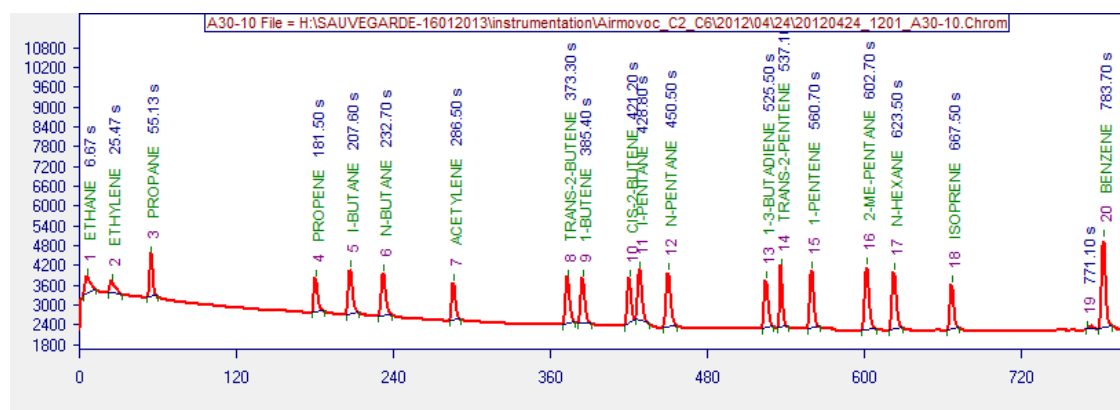


FIGURE 2. 4 Chromatogramme du mélange de la bouteille NPL à 4 ppbv de chaque composé.

Le calcul des aires est effectué automatiquement grâce au logiciel Vistachrom, l'intégration manuelle pic par pic n'étant pas possible, les mêmes paramètres d'intégration ont été utilisés pour tous les pics d'un chromatogramme. Pour cela, il est important que la ligne de base du chromatogramme soit droite et peu bruitée, afin que le logiciel puisse intégrer correctement les pics. Lorsque l'intégration n'est pas correctement effectuée, il faut alors changer les paramètres d'intégration (pente/aire minimale/drift) jusqu'à obtenir un résultat satisfaisant.

Pour une bonne identification et quantification des COV mesurés il est impératif d'avoir un regard critique sur le traitement automatique. L'intégration de chaque pic pour tous les chromatogrammes doit donc être vérifiée par l'utilisateur.

[b] Analyse quantitative

La concentration C_i d'une espèce i dans le mélange gazeux injecté dans la colonne est proportionnelle à l'aire du pic A_i :

$$C_i = k_i * \frac{A_i}{N_i} = f * A_i, \quad \text{EQ 2.5}$$

Avec k_i , Coefficient de réponse de l'espèce i ,

A_i , Aire du pic de l'espèce i dans le mélange gazeux,

N_i , Nombre d'atomes de carbone de l'espèce i considérée.

$f = \frac{k_i}{N_i}$, Coefficient de réponse normalisé au nombre de carbones de l'espèce i

Le coefficient de réponse f , permettant de convertir l'aire d'un pic à une concentration, est déterminé spécifiquement pour chaque composé grâce à des calibrations. Compte tenu de la faible dérive de l'instrument (*cf* thèse C.Gaimoz, 2009), les calibrations sont effectuées 1 fois tous les 3 jours. L'étalon utilisé est une bouteille NPL contenant 17 COV à une concentration de 4 ppbv (voir ANNEXE 2 composition de la bouteille NPL). Chaque calibration est précédée d'un « blanc » et répétée trois fois afin de vérifier la répétabilité de la mesure. Les résultats des calibrations effectuées pendant les campagnes sont présentées dans les sections 3.1.2 et 3.2.2.

1.3. Mesure du formaldéhyde par la méthode de Hantzsch

1.3.1. Principe de la mesure du formaldéhyde

L'instrument utilisé pour la mesure du formaldéhyde est un appareil commercial, développé par l'entreprise AeroLaser GmbH (Garmisch-Partenkirchen, Germany). La méthode d'analyse repose sur la réaction de Hantzsch, réaction ayant lieu en phase aqueuse décrite initialement par Nash (1953). Cette réaction entre l'acétylacétone, le formaldéhyde, et une amine donne lieu à la formation d'un produit fluorescent : le α - α' -diméthyl- β - β' -diacétyl-pyridine (FIGURE 2.5).

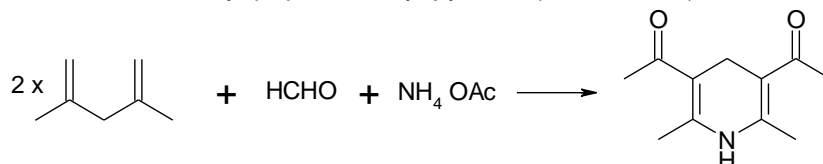


FIGURE 2.5 Mécanisme réactionnel de dérivation du formaldéhyde - Réaction de Hantzsch

Cette réaction ayant lieu en solution aqueuse, le formaldéhyde gazeux est transféré au préalable en phase liquide. La quantification du formaldéhyde est alors réalisée par mesure de la fluorescence.

[a] Cycle de mesure de l'analyse d'un échantillon gazeux :

L'échantillon gazeux ainsi que le liquide de piégeage sont pompés en continu à des débits respectifs de 1.0 L min^{-1} et 0.42 L min^{-1} (FIGURE 2.6). Le liquide de piégeage, appelé aussi « stripping solution » est une solution d'acide sulfurique diluée (0.05 mol L^{-1}). Une fois pompés, l'échantillon gazeux et le liquide de piégeage traversent le « stripper », un échangeur gaz/liquide formé d'un tube à écoulement constitué d'un enroulement de spires thermostatées à une température $T_1=10^\circ\text{C}$. Due à sa forte solubilité dans l'eau, le formaldéhyde gazeux est alors absorbé dans la solution de piégeage. L'air échantillonné et la solution de piégeage sont ensuite séparés par aspiration d'air. En sortie du stripper, le liquide est segmenté par de petites bulles d'air propres dans le but d'éviter un mélange longitudinal induisant un temps de réponse trop long. Le transport des flux de liquide dans l'instrument est assuré par une pompe péristaltique multicanal maintenant un débit constant au cours du temps. Le liquide de piégeage qui a absorbé le formaldéhyde gazeux est mélangé au réactif de Hantzsch avant d'être introduit dans le réacteur ($T_2=65^\circ\text{C}$) pour former le produit fluorescent : l' α - α' -diméthyl- β - β' -diacétyl-pyridine. En sortie du réacteur, les bulles d'air sont retirées et le liquide passe alors dans la cellule du fluorimètre. Après excitation à 412 nm (lampe à vapeur de mercure), le composé fluorescent est détecté à 510 nm par un fluorimètre puis le signal est amplifié par un photomultiplicateur.

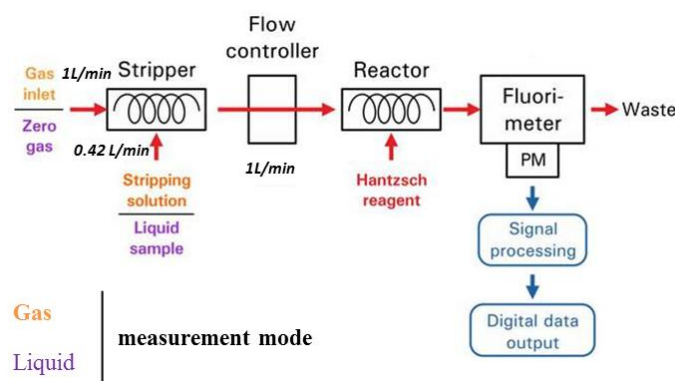


FIGURE 2.6 Circuit de l'échantillon gazeux ou liquide pour la mesure de formaldéhyde (Source : Aero-Laser GmbH)

1.3.2. Analyse quantitative

Le signal brut obtenu à la sortie du photomultiplicateur est exprimé en volt. Afin de convertir le signal brut (U) en une concentration, il est nécessaire de soustraire au signal de la mesure atmosphérique le signal du « blanc » instrumental, puis de multiplier le résultat par le facteur de réponse de l'instrument :

$$[HCHO]_{[ppbv]} = (U_{ambient} - U_{zero}) * f_{ppbv/V} \quad \text{EQ 2.6}$$

[a] Détermination du zéro

Les mesures d'air « zéro » sont effectuées afin de déterminer le « blanc » instrumental, soit le signal de l'instrument en absence de formaldéhyde. Afin d'obtenir de l'air « zéro », l'air ambiant est pompé au travers d'un piège à formaldéhyde rempli de catalyseur Hopcalite (AeroLaser, GmbH) constitué d'oxydes de manganèse et de cuivre.

[b] Détermination du facteur de réponse (ou sensibilité)

Dans le but de déterminer la sensibilité de l'instrument, une calibration du système doit être effectuée par un étalon de formaldéhyde liquide ou gazeux.

[c] Calibration par un étalon de formaldéhyde liquide

Le formaldéhyde est un composé relativement instable à l'état gazeux. Sa concentration dans un mélange gazeux peut évoluer dans le temps, ainsi l'incertitude liée à la concentration réelle de l'étalon gazeux lors d'une calibration est non-négligeable. Le formaldéhyde étant plus stable à l'état liquide, la sensibilité du système est préférentiellement déterminée en utilisant un standard liquide, dont la concentration est ajustée en fonction de la gamme attendue pour la mesure.

L'instrument est alors en mode de mesure liquide (voir schéma). Le standard de formaldéhyde liquide passe dans le circuit à la place de la solution de piégeage et est mélangé avec de l'air-zéro dans le tube à écoulement. En sortie du tube à écoulement, l'échantillon est introduit dans le réacteur puis dans le fluorimètre de la même manière que en mode « gaz ».

La haute tension de l'électromètre (notée HV pour « High Voltage ») est réglée afin d'optimiser l'échelle du signal du standard liquide. Le signal du standard liquide est alors réglé à une valeur correspondant à 80% du signal de sortie maximum (5V). Le signal du standard liquide détermine donc la plage mesurable en fonction du gain de l'appareil.

[d] Calibration par un étalon gazeux

L'instrument peut être aussi calibré à l'aide d'un étalon interne gazeux. Cet étalon est préparé à partir d'une source de perméation (KIN-TEK Trace Source™ permeation, AeroLaser, GmbH), renfermant du para-formaldéhyde, et maintenue à température constante dans une enceinte thermostatée à 50°C. Le flux de formaldéhyde gazeux du standard interne est balayé (et donc dilué) par de l'air zéro à un débit de 100 mL min⁻¹. La concentration du standard interne obtenu est alors de l'ordre de 5 ppbv. Le taux de perméation exacte du standard interne est déterminé au préalable par une calibration liquide.

2. Méthodes de mesure des flux de COV

Un flux de surface est, par définition, la quantité d'énergie ou de masse qui traverse perpendiculairement une surface (sol + couvert) par unité de temps. Par convention, on appelle flux d'émission un flux positif et flux de dépôt un flux négatif.

Diverses méthodes de mesure de flux de composés gazeux permettent d'étudier les échanges entre la biosphère et l'atmosphère. De manière générale, on distingue les méthodes de chambre (couvrant des surfaces naturelles de l'ordre de 0.1 m^2 à 1 m^2) et les méthodes micro météorologiques. Ces dernières permettent d'intégrer les flux sur des surfaces plus grandes avec une perturbation minimale du milieu. Les échelles couvertes par ces méthodes s'étendent de quelques dizaines de m^2 à plusieurs km^2 .

2.1. Méthodes Micro-météorologiques

2.1.1. Prérequis théoriques

Les méthodes micro météorologiques ou aérodynamiques de mesure de flux reposent sur le principe que la couche limite atmosphérique est caractérisée par la présence de mouvements turbulents. Les entraînements turbulents de la couche limite impliquent que les composantes de la vitesse du vent (u , v , w) en un point de l'espace varient aléatoirement dans le temps. Les fluctuations aléatoires de la vitesse verticale du vent entraînent des transferts turbulents de masse, de chaleur et de quantité de mouvement entre le sol et l'atmosphère.

Dans les techniques de mesure aérodynamiques, le flux turbulent vertical est mesuré au-dessus de la surface et à l'intérieur de couche limite atmosphérique (CLA). En effet, ces méthodes sont basées sur l'hypothèse que le flux turbulent vertical à la hauteur de mesure (z_m) est égal au flux à l'interface surface-atmosphère. Cette égalité du flux est validée dans certaines conditions bien précises, lorsque les mesures se font dans le respect des hypothèses théoriques ci-dessous :

- L'écoulement moyen est horizontalement homogène à la surface. Ceci implique que la surface du site doit être plane et horizontalement homogène en rugosité
- Les sources sont réparties de manière horizontalement homogène
- La turbulence est forte et quasi-stationnaire temporellement
- Le temps nécessaire à la dégradation chimique du composé mesuré est significativement plus long que l'échelle de temps de la turbulence.

Toutes ces conditions résultent de l'équation générale de conservation d'un scalaire. Parmi les méthodes micro météorologiques on distingue les méthodes dites « turbulentes » ou d'« eddy covariance ».

2.1.2. Principe de la méthode d'Eddy Covariance

Une introduction à la technique d'« Eddy covariance » (EC) est présentée ici. Le lecteur est invité à se référer au livre d' Aubinet et al., (2012) pour de plus amples détails.

La méthode d'« eddy covariance » appelée aussi méthode de corrélation des turbulences (ou encore « d'eddy corrélation ») est la méthode de référence pour la mesure directe de flux de dioxyde de carbone, d'eau, d'énergie, ou d'autres traceurs entre l'atmosphère et une surface donnée. C'est une méthode statistique, c'est-à-dire que les flux sont intégrés sur une période moyenne T . En effet, les phénomènes turbulents de micro-échelle sont irréguliers et aléatoires, et ne peuvent donc être caractérisés que de manière statistique. Comme son nom l'indique, le principe général de la méthode consiste à mettre en corrélation deux informations fondamentales : les fluctuations de la vitesse du

vent et du scalaire observé. Le flux vertical turbulent est calculé comme la covariance des fluctuations de ces deux paramètres selon l'équation suivante:

$$F = \overline{w'c'} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n w'(i) * c'(i) \quad \text{EQ 2.7}$$

Avec $w' = w - \bar{w}$,

$c' = c - \bar{c}$,

\bar{w} et \bar{c} sont les valeurs moyennes de w et c sur un intervalle de temps,

n est le nombre de mesures sur la période de mesure T .

La période T sur laquelle est calculé le flux est généralement de 30 minutes, ce qui correspond à un compromis permettant d'échantillonner les plus grands tourbillons, tout en vérifiant l'hypothèse de stationnarité de l'écoulement. Les deux composantes w et c doivent être mesurés avec un temps de réponse instrumental très court (10-50 Hz) afin de prendre en compte les fluctuations à haute fréquence contribuant au flux. Elle est rendue possible que lorsque l'analyseur du scalaire à mesurer a une fréquence de mesure supérieure à 10 Hz.

2.1.3. La méthode « Disjunct Eddy Covariance »

La méthode d'Eddy Covariance n'est pas directement applicable à la mesure des COV par PTR-MS car elle requiert la mesure rapide (>10Hz) et simultanée de la concentration du composé étudié ainsi que de la vitesse du vent vertical. Afin d'élargir le champ de mise en œuvre de cette technique d'autres solutions dérivées de l'EC ont été proposées, dont la méthode dite de "Disjunct Eddy Covariance" (DEC) (Karl et al., 2002; Rinne et al., 2001; Taipale et al., 2010) qui a pour particularité de réduire la contrainte sur la mesure rapide de l'espèce chimique tout en gardant une précision acceptable sur le calcul du flux.

[a] Principe

Le principe de la méthode repose sur le fait que le flux peut être estimé en utilisant un nombre réduit de valeurs c_i prises aléatoirement pendant la période de mesure. Plus précisément, la vitesse du vent est mesurée à haute fréquence, tandis que la mesure du scalaire c est réalisée de manière non-continue, avec un intervalle de temps Δ séparant chaque mesure. Étant donné que la turbulence atmosphérique est non périodique, la mesure d'un scalaire c à intervalle régulier peut être considérée comme aléatoire. Les deux séries de temps qui en résultent sont disjointes (FIGURE 2. 7).

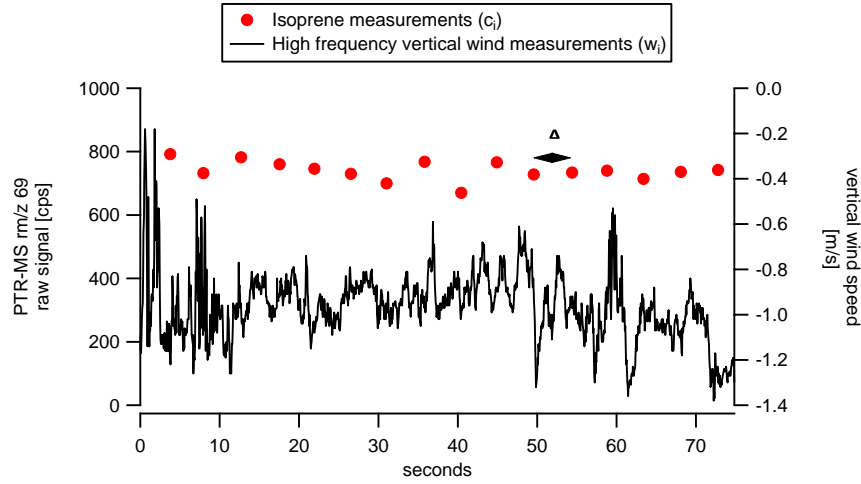


FIGURE 2.7 Séries de données disjointes du signal brut de la masse m/z 69.0 du PTR-MS et de la vitesse verticale du vent pendant la campagne CANOPEE.

Les données disjointes du scalaire c peuvent ensuite être combinées avec les vitesses verticales de vent w correspondantes afin de calculer le flux de la même façon que pour la méthode classique d'eddy covariance. La formule devient alors :

$$F = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n w' \left(i - \frac{t_{lag}}{\Delta_{tw}} \right) * c'(i) \quad \text{EQ 2.8}$$

Avec w' et c' : fluctuations de la vitesse verticale w et du rapport de mélange c ,

n : nombre de mesures du scalaire c pendant la période sur laquelle est calculé le flux (ici $n=326$ pour 25 minutes de mesure)

t_{lag} : temps de décalage qui existe entre les données de vent et le scalaire c , dû au transit dans la ligne d'échantillonnage

Δ_{tw} : intervalle séparant deux données de vitesse du vent (20 Hz = 0.05s).

[b] DEC et PTR-MS

La technique de disjunct eddy covariance est une méthode de choix pour les analyseurs ayant un temps de réponse intermédiaire (<30s secondes) et convient parfaitement au PTR-MS. Malgré son temps de réponse très court ($\tau_R < 1s$), cet instrument n'est capable d'analyser qu'une seule masse à la fois et la détection des différents composés se fait de manière séquentielle.

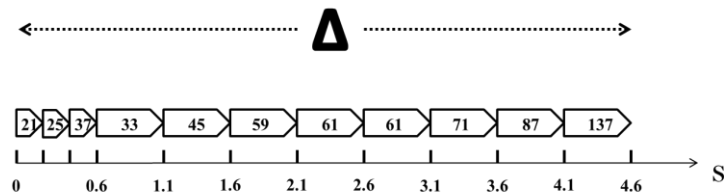


FIGURE 2.8 Exemple de mesure séquentielle d'une sélection de masses pendant un cycle d'analyse PTR-MS.

L'intervalle Δ entre deux mesures d'une même masse correspond à la longueur du cycle total d'analyse du spectromètre de masse. Il dépend du nombre de masses mesurées et du temps d'intégration (dwell time) pour chaque masse (FIGURE 2. 8). Ainsi il convient de mesurer un nombre

de composés limité avec un temps d'intégration assez court afin de réduire au maximum la durée du cycle d'analyse. Toutefois, un temps d'intégration trop faible (<500ms) peut conduire à un bruit instrumental significatif et des valeurs de flux au-dessous de la limite de détection. Parmi les cas reportés dans la littérature, un temps d'intégration entre 200-500 ms est souvent choisi pour un intervalle Δ variant entre 1 et 10s.

[c] Evaluation du « lag time »

Lors de la mesure de flux par EC ou DEC, un important défi est de déterminer le décalage temporel entre les mesures de vent w et du scalaire c . Ce décalage s'explique principalement par la différence dans le temps entre le passage ultra-rapide de l'air dans l'anémomètre et le transit plus long de l'air dans la ligne d'échantillonnage. Plus la distance séparant l'anémomètre sonic du PTR-MS est grande, plus le décalage temporel ou « lag time » est important. Les différences de traitements électroniques des signaux de l'anémomètre et du PTR-MS peuvent aussi, dans une moindre mesure, contribuer au temps de latence entre les deux séries. Il est primordial d'évaluer aussi précisément que possible ce « lag time », afin de synchroniser les deux séries temporelles w et c , pour finalement déterminer le flux par le calcul de covariance.

Une estimation simple du décalage consisterait à calculer le temps de transit de l'air dans la ligne d'échantillonnage en se basant sur le débit de prélèvement, et les dimensions de la ligne. Cette option est déconseillée, car le débit de la ligne varie régulièrement en fonction des conditions de température et de pression, mais aussi en fonction des performances de la pompe. D'autre part le « lagtime » peut aussi dépendre des composés mesurés. Par exemple, les COV oxygénés, et surtout l'eau, sont sujets à des temps de transit dans la ligne plus longs en raison des effets d'adsorption sur les parois du tube de prélèvement.

La meilleure solution consiste donc à considérer ce décalage comme variable, et chercher à estimer sa valeur précise pour chaque période de mesure et pour chaque composé de manière indépendante. Ainsi, pour chaque période de mesure de flux de 25 min, la covariance $w'c'$ a été calculée en fonction du temps (0-30 sec.). Le 'lagtime' est alors défini comme l'instant t où la fonction de covariance présente son maximum (Taipale et al., 2010, Aubinet et al., 1999). Cette méthode est automatisée de façon fiable lorsque le maximum est bien distinct, comme dans la mesure des flux d'eau ou d'isoprène en journée. Des fonctions de covariance plus bruitées, lorsque les flux d'émissions sont plus faibles, exigent un jugement souvent visuel et donc subjectif, qui peut être sujet à des erreurs humaines.

2.2. Echanges gazeux à l'échelle de la branche - Méthodes des chambres d'enfermement

Pour étudier les échanges gazeux de COV à l'échelle du végétal, on utilise généralement les méthodes de chambre d'enfermement (Ortega and Helmig, 2008). Les chambres dynamiques sont des structures permettant d'enfermer un végétal (soit en partie, soit dans son intégralité selon sa taille). A l'opposé des chambres statiques, elles sont balayées en permanence par un débit d'air constant. Pour comprendre les processus qui se déroulent à l'intérieur de la structure (émission ou absorption de gaz) les gaz sont analysés dans l'air entrant mais également dans l'air sortant de la chambre. Parmi les composés cibles, l'eau et le dioxyde de carbone, témoignent des processus photosynthétiques du végétal. De même, les COV sont mesurés par prélèvements sur cartouches ou via un analyseur en ligne.

Les taux d'émission ER ($\mu\text{g g}_{\text{matière sèche}}^{-1} \text{h}^{-1}$) des COVB sont calculés à partir de la différence de concentration de l'espèce considérée dans l'air entrant, C_{in} , et sortant de la chambre, C_{out} (g m^{-3}), en fonction du débit d'air introduit dans la chambre (L h^{-1}) et de la masse de matière sèche émettrice (g) :

$$ER = \frac{\text{débit}}{\text{masse}} \times (C_{out} - C_{in}) \quad \text{EQ 2.9}$$

Les échanges gazeux du végétal sont étroitement dépendants des conditions environnementales qu'il subit (lumière et température). Pour que les mesures soient réalistes et donc extrapolables à l'ensemble de la canopée, le végétal doit être placé dans un environnement proche des conditions naturelles. La chambre utilisée doit donc limiter tout type de stress. Elle doit être conçue avec des matériaux qui permettent à la totalité du spectre solaire utilisé pour la photosynthèse de le traverser, et qui ne contaminent pas les échantillons.

3. Présentation des campagnes de mesure

Dans le cadre du programme ChArMEx, et afin de répondre aux objectifs de cette thèse, j'ai participé à quatre campagnes de mesures intensives dans le bassin méditerranéen, au cours desquelles j'ai pu mettre en œuvre les différentes techniques de mesure décrites précédemment (TABLEAU 2. 3).

Les paragraphes suivant décrivent la stratégie expérimentale et la méthodologie utilisée afin de déterminer la qualité des données obtenues pour chacune des campagnes de mesure.

TABLEAU 2. 3 Présentation des campagnes de mesure et instruments personnellement mis en œuvre

NOM	Période	Lieu	Instruments
FAME 2011	septembre-octobre	Finokalia, Crète (Grèce)	PTR-MS, GC-FID
CANOPEE 2012	mai-juin	OHP (France)	PTR-MS, GC-FID
ChArMEx SOP 2013	juillet-août	Cap Corse (France)	GC-FID, Hantzsch
CANOPEE 2014	juin	OHP (France)	Hantzsch

3.1. La Campagne CANOPEE 2012

3.1.1. Stratégie expérimentale et parc instrumental

La campagne de mesure intensive CANOPEE a eu lieu en juin 2012 au sein de la forêt de l'Observatoire du chêne pubescent de l'Observatoire de Haute Provence (Oak Observatory at the Observatoire de Haute Provence, O₃HP). Des mesures de COV ont eu lieu à différentes échelles : au niveau de la canopée (2 semaines environ) mais aussi au niveau des branches (3 jours de mesure) (FIGURE 2. 9).

A l'échelle de la canopée deux niveaux de mesure ont été choisis : (1) A l'intérieur de la forêt, soit à 2 m au-dessus du sol, (2) à 5 m au-dessus de la canopée, soit à 10 m au-dessus du sol. Les lignes de prélèvement de l'air ont été installées sur un mât situé en plein cœur de la forêt et reliées aux appareils analytiques situés dans un camion instrumenté, éloigné de la position du mât afin de minimiser toute perturbation du milieu. L'air échantillonné dans la canopée a été analysé par une chromatographie gazeuse (GC-FID) afin de mesurer les hydrocarbures légers (principalement l'isoprène). L'air prélevé au-dessus de la canopée a été analysé par un spectromètre de masse (PTR-MS) pour la mesure rapide d'une sélection de COV. Les mesures par PTR-MS, couplées à celles de l'anémomètre sonique pour la mesure du vent, ont été utilisées pour le calcul des flux de COV par la méthode de covariance disjointe de la turbulence (DEC).

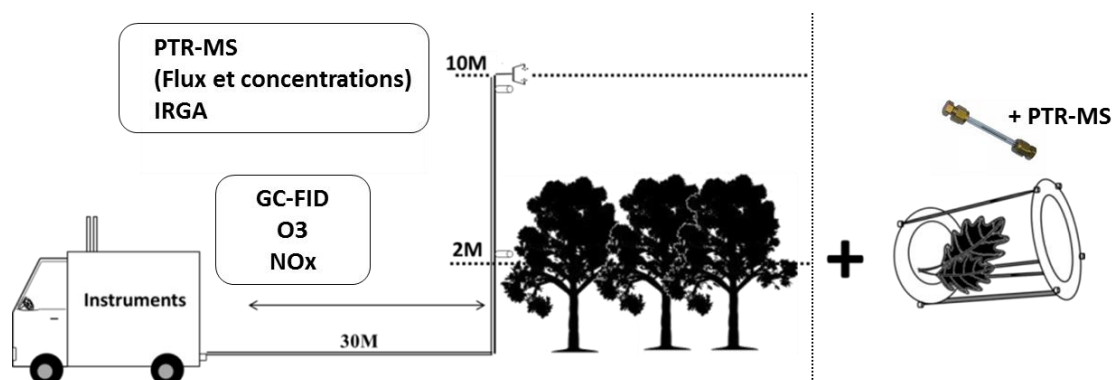


FIGURE 2. 9 Schéma descriptif de la stratégie expérimentale adaptée pendant la campagne intensive CANOPEE.

A l'échelle du végétal, les mesures de COVB ont été effectuées à l'aide de chambres d'enfermement dynamiques. Une branche de chêne blanc (*Quercus Pubescens*), puis une branche d'érable (*Acer Monspessulasum*), toutes les deux situées dans la partie basse de la canopée ont été enfermées chacune pendant 24-h. Les mesures par PTR-MS ont permis de suivre, à haute résolution temporelle, un large nombre de composés et d'identifier ceux majoritairement émis par les deux espèces.

3.1.2. Montage d'échantillonnage pour les mesures atmosphériques

A 2 m au-dessus du sol, un tube en Téflon (PTFE, diam.externe 1/2", diam.interne 3/8"), fixé sur un mât extensible a permis l'acheminement de l'air échantillonné, à un débit de 40 L min⁻¹ vers un premier manifold relié à la GC-FID et aux analyseurs d'oxydes d'azote (NO_x) et ozone (O₃).

A 10 m au-dessus du sol, une deuxième ligne de prélèvement de l'air en Téflon (PTFE, diam.externe 1/2", diam.interne 3/8") était fixée sur le même mât, à une distance de 20 cm à l'horizontale et de 5 cm à la verticale de l'anémomètre sonique. L'air circulait dans le tube de prélèvement à un débit de 64 L min⁻¹ afin de maintenir le régime turbulent jusqu'au manifold de sortie de prélèvement et de limiter le temps de résidence de l'échantillon dans le tube. En sortie de manifold, deux piquages via des lignes en Téflon de plus petit diamètre (1/4" diam.externe, 5/32" diam.interne) ont permis le prélèvement de l'air par le PTR-MS et l'IRGA à de plus petits débits de 80 mL min⁻¹ et 300 mL min⁻¹ respectivement (FIGURE 2. 10).

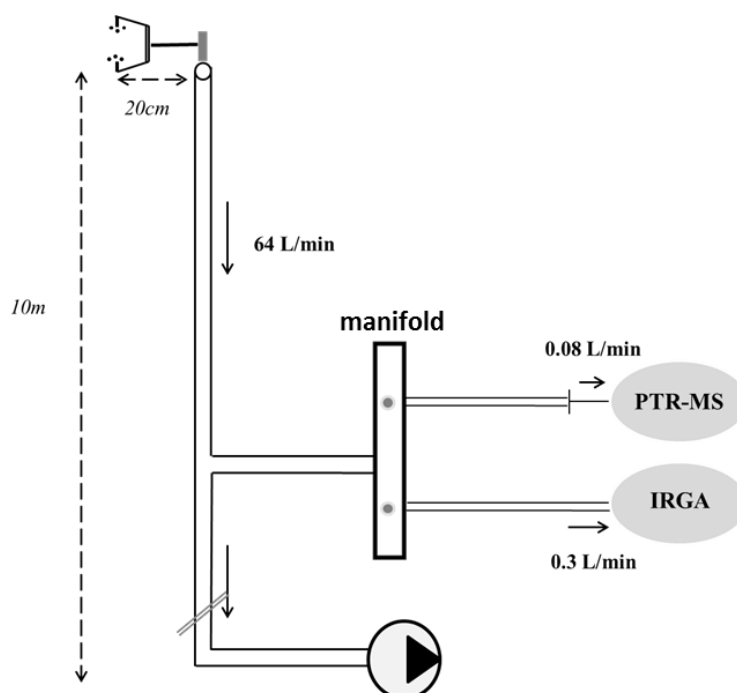


FIGURE 2. 10 Montage d'échantillonnage de l'air pour la mise en œuvre de la mesure de flux de COV par DEC et la mesure de flux de vapeur d'eau par la méthode EC pendant la campagne CANOPEE, au printemps 2012.

3.1.3. Mesure de l'isoprène par GC-FID

[a] Mode opératoire de la GC-FID « airmo VOC C2-C6 »

Le descriptif détaillé de la procédure de mesure des hydrocarbures légers par GC-FID est donné dans la partie Matériel et Méthodes de l'article présenté en Chapitre III (Kalogridis et al., 2014a)

[b] Performances analytiques

Préalablement à la campagne de mesure, une première calibration de la GC-FID a été effectuée afin d'évaluer les performances du système pour la mesure de l'isoprène. Une bouteille étalon d'isoprène de 5 ppmv a été utilisée.

La première étape de l'étalonnage a permis de vérifier la linéarité du système, c'est-à-dire que la relation entre la concentration et l'aire du pic d'isoprène est linéaire dans une gamme suffisamment large. A cette fin, l'étalonnage a été réalisé sur trois niveaux de concentration (1.56, 3.9 et 7.8 ppbv), en diluant l'étalon à l'aide de l'unité GCU. Les débits de l'air en sortie de la GCU ont été mesurés pour avoir des valeurs exactes de concentration. Pour chaque niveau de calibration, 3 réplicas ont été analysés afin d'évaluer la répétabilité du système. L'ensemble des résultats obtenus (droite d'étalonnage et statistiques descriptives) sont présentés FIGURE 2. 11 et TABLEAU 2. 4.

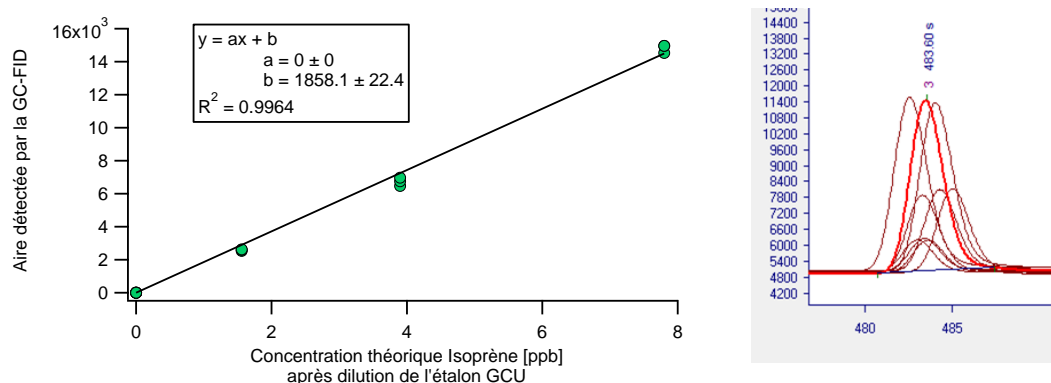


FIGURE 2. 11 Résultats de la calibration multipoints de la GC-FID à partir d'un étalon d'isoprène. (gauche) Droite d'étalonnage de la GC-FID pour la mesure d'isoprène (droite) Pics d'isoprène obtenus lors de la calibration multipoints

TABLEAU 2. 4 Statistiques descriptives des résultats de la calibration multipoints réalisée au laboratoire.

$C_{\text{Isoprène théorique}}$ (ppbv)	$1/f$ (uA/ppbv)
1.56 (3 réplicas)	1657
3.9 (3 réplicas)	1752
8.0 (3 réplicas)	1899
Performances analytiques	
$1/f$ moyen	1754
Ecart-type, σ	114.8
csv (%)	6.5
LD (pptv)	80

Il apparaît une bonne répétabilité des analyses, tant au niveau des temps de rétention que de l'aire chromatographique dont le coefficient de variation moyen (csv) est égal à 6.5%. Dans la gamme de 0 à 8 ppbv, l'analyseur a montré une réponse linéaire pour l'isoprène avec un coefficient de détermination, R^2 , égal à 0.996. Au vu de ces résultats, un seul point de calibration a été effectué lors

de la campagne de mesure CANOPEE afin de maximiser le temps machine pour l'acquisition de données atmosphériques.

La limite de détection est évaluée à partir de l'aire d'un pic dont la hauteur est trois fois la variabilité du bruit de fond. La limite de détection de l'isoprène a été évaluée à 80 pptv.

Des calibrations de la GC-FID ont eu lieu régulièrement sur le terrain (deux fois par semaine) à partir du standard certifié NPL de concentration égale à ~4 ppbv. Elles ont permis l'étalonnage de l'instrument : les moyennes des triplicatas d'injection ont été choisies pour définir les coefficients de détermination adaptés à chaque composé.

L'ensemble des injections NPL a permis l'étude de la fidélité (ou reproductibilité) de la mesure, soit l'aptitude de la méthode à donner des résultats proches lors d'analyses répétées d'un même échantillon, effectuées de manière espacée dans le temps. Pour cela, l'écart entre l'aire du pic d'isoprène pour chacune des injections NPL, est comparé à l'aire de référence, correspondant à la moyenne des aires du standard NPL:

$$E_{\text{fidélité}(i)} = 100 \times \frac{A_i - A_{\text{moyenne}}}{A_{\text{moyenne}}} \quad \text{EQ 2.10}$$

avec $E_{\text{fidélité}(i)}$, l'écart de fidélité pour l'échantillon i (%)

A_{moyenne} , la moyenne des aires obtenues sur l'ensemble des injections NPL à 4ppbv (uA)

A_i , la concentration de référence en analyte dans l'échantillon (ppbv)

Les résultats obtenus pour la mesure d'isoprène sont représentés FIGURE 2. 12. La méthode pour la mesure d'isoprène est fidèle, avec une tolérance de l'ordre de 15%.

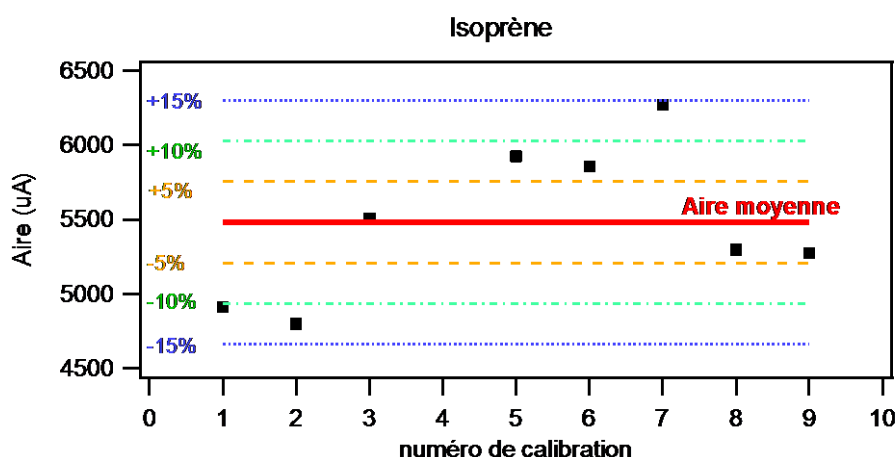


FIGURE 2. 12 Représentation graphique des écarts entre l'aire des pics d'isoprène de chaque injection NPL avec l'aire moyenne.

Au vu de ces résultats et des travaux antérieurs réalisés sur la GC-FID une incertitude de 20% est estimée pour la GC-FID (thèse C.Gaimoz, 2009).

3.1.4. Mesure des COV par PTR-MS

[a] Mode opératoire du PTR-MS

Les paramètres opératoires du PTR-MS (Numéro de série 10-HS02079) sont présentés dans le **TABLEAU 2. 5**. Les tensions d'extraction des ions $U_{S(V)}$ et $U_{SO(V)}$ ainsi que la valeur SV% qui contrôle la pression dans la source d'ionisation ont été optimisées afin de limiter la production d'ions

secondaires O_2^+ pouvant interférer avec la réaction de protonisation. La pression et la tension de la chambre réactionnelle ont été ajustés afin d'obtenir un rapport E/N égal à 137 Td, et ainsi limiter la formation de « clusters » d'eau, tout en gardant un taux de fragmentation acceptable. Ces paramètres, influençant la sensibilité de l'instrument, sont restés constants tout au long de la campagne. Les masses diagnostiques du PTR-MS témoignent du bon fonctionnement de l'instrument, avec un nombre important d'ions primaires formés et une formation d'ion secondaires, O_2^+ et $H_3O^+(H_2O)$, toujours inférieure à 5% par rapport au nombre d'ions primaires.

TABEAU 2. 5 Paramètres opératoires et signal des masses diagnostiques du PTR-MS

Paramètres d'Opération :	
<i>Source d'ionisation :</i>	
courant	6mA
Tension d'extraction US(V)	
Tension d'extraction US0(V)	
<i>Chambre de réaction :</i>	
Pression (P_{drift})	2.2 mbar
Température (T_{drift})	60°C
Tension	600 V
E/N	132 Td
<i>Détecteur :</i>	
Tension	2978 V
Masses diagnostiques :	
Nombre d'ions primaires H_3O^+	$0.9 \cdot 10^7 - 1.9 \cdot 10^7$
Clusters d'eau: $H_3O^+(H_2O)/H_3O^+$	< 5%
O_2^+/H_3O^+	<4%

La procédure de mesure du PTR-MS consistait en une séquence répétitive d'une durée de 60 minutes. Le PTR-MS a été automatisé pour fonctionner de manière alternative entre deux modes différents (FIGURE 2. 13) :

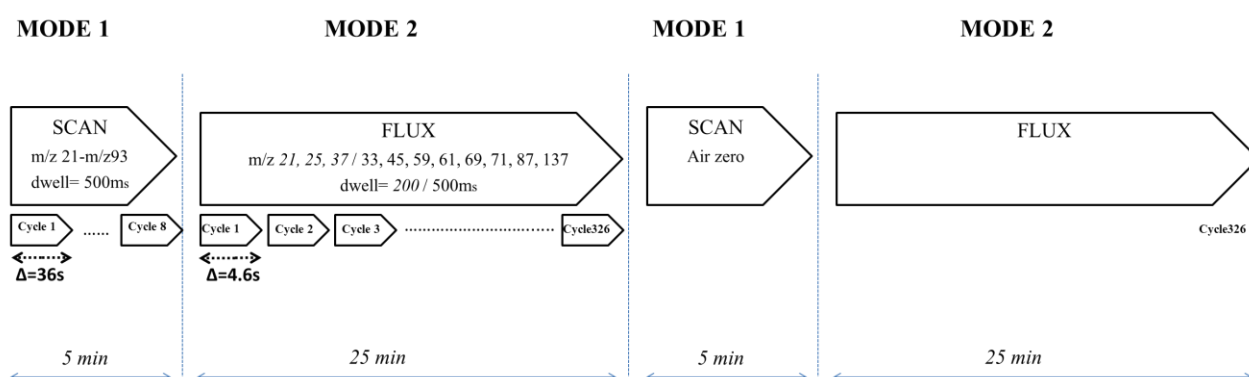


FIGURE 2. 13 Représentation schématique du cycle de mesure d'une heure du PTR-MS, alternant entre mode « flux » et mode « scan ».

- Mode « Scan » (2 fois 5 minutes)

Durant la première période de 5 minutes, le PTR-MS a fonctionné en mode « scan » afin de mesurer toutes les masses allant de m/z 21 à m/z 93 avec un temps d'intégration de 500 ms par masse, ce qui

donne au total un cycle d'analyse long de 36 secondes. Ces 5 premières minutes de mesure nous ont ainsi permis de suivre les concentrations atmosphériques d'une large gamme de composés. Durant la deuxième période de 5 minutes, le PTR-MS a opéré de manière identique mais a échantillonné de l'air zéro afin d'estimer le blanc instrumental.

- « Mode Flux » (2 fois 25 minutes)

A chaque période de 25 minutes le PTR-MS a fonctionné en mode « flux ». Les données enregistrées ont été par la suite combinées avec les données de l'anémomètre sonique afin de mettre en œuvre la méthode de DEC. Pour cela, la durée totale d'un cycle d'analyse a été réduite au maximum. Le choix a donc été de suivre uniquement 8 masses correspondant aux composés de plus grand intérêt pour l'étude, en plus des 3 masses diagnostiques (m/z 21, 25 et 37). Au final, la durée totale d'un cycle d'analyse était égale à 4.6 sec, ce qui nous a permis d'obtenir en 25 minutes $n=326$ mesures pour chaque masse.

[b] Performances analytiques

Les performances analytiques du PTR-MS (sensibilité, répétabilité, fidélité et limite de détection) ont été évaluées à partir de deux exercices de calibration effectués à un intervalle de 30 jours pendant la campagne CANOPEE

- *Linéarité de la méthode*

La FIGURE 2. 15 illustre les résultats de la calibration du PTR-MS par l'étalon interne de la GCU, effectuée au démarrage de la campagne (17/05/2012). Des droites d'étalonnage en 6 points ont été obtenues pour chaque composé présent dans l'étalon en utilisant les 8 réplicas des 6 niveaux de concentrations. Les concentrations en analytes couvrent une gamme de concentration allant d'environ 0.5 ppbv à 10 ppbv. Les pentes des droites de calibration correspondent à la sensibilité normalisée du PTR-MS pour chaque composé. La réponse du PTR-MS est linéaire et la sensibilité varie en fonction de la masse étudiée.

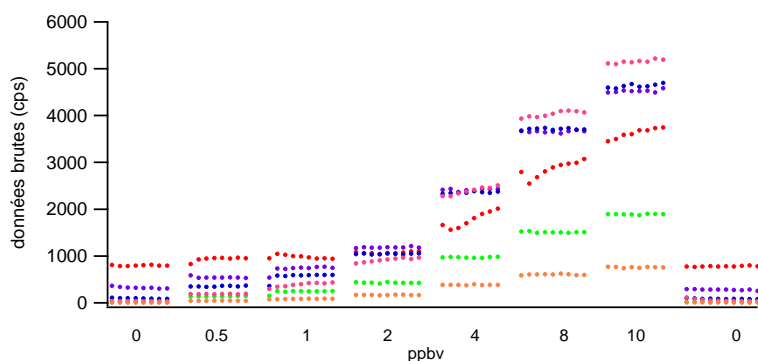


FIGURE 2. 14 Résultats de la calibration multipoints du PTR-MS par l'étalon interne de la GCU (17/05/2012). Données brutes en fonction des concentrations théoriques

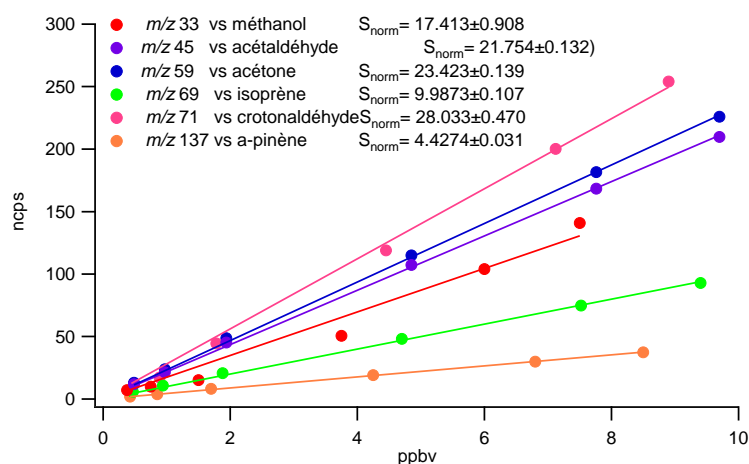


FIGURE 2.15 Droites d'étalonnage de la calibration multipoints du PTR-MS par l'étalon interne de la GCU (17/05/2012)

- *Répétabilité de la mesure*

Lors de chaque calibration du PTR-MS, plusieurs cycles d'analyse (8 réplicats) pour une même concentration ont été effectués afin d'étudier la répétabilité de la réponse instrumentale. Les coefficients de variation de la réponse de l'instrument (%), définis comme le rapport entre l'écart type sur la moyenne, ont été calculés pour chaque composé à différentes concentrations et sont représentés sur la FIGURE 2.16.

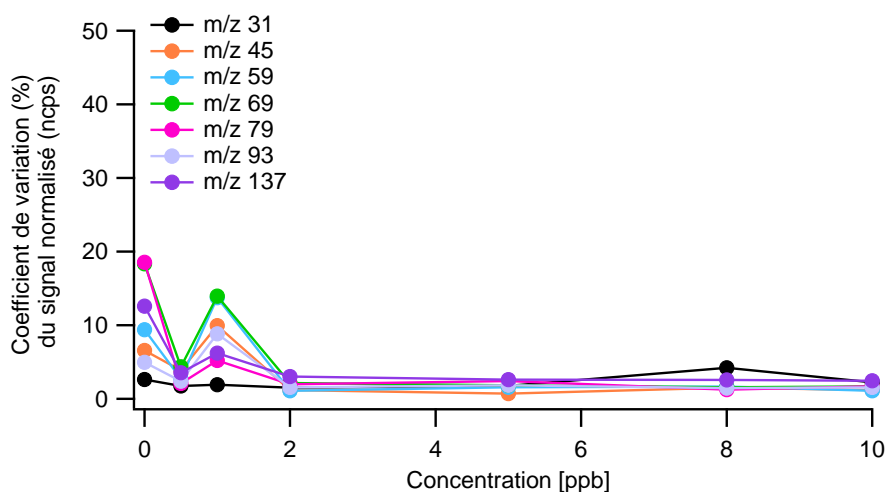


FIGURE 2.16 Coefficient de variation du signal normalisé en fonction de la concentration. Calibration du 17/05/2012.

On remarque que pour des concentrations supérieures à 2 ppbv on obtient une très bonne répétabilité, avec des coefficients de variation inférieurs à 3% pour l'ensemble des masses calibrées. Pour des concentrations plus faibles, les coefficients de variation de répétabilité augmentent mais restent néanmoins satisfaisants, avec des valeurs inférieures à 15% pour l'ensemble des masses calibrées à l'exception de la masse 79.

- *Fidélité (ou reproductibilité) de la mesure*

Les facteurs de sensibilités déterminés à l'issue des deux exercices de calibration du PTR-MS sont comparés dans le TABLEAU 2. 6. Pour la grande majorité des composés étudiés, les facteurs de réponse présentent un coefficient de variation inférieur à 5%. Les coefficients de variation les plus élevés ont été observés pour les masses les plus élevées, comme la masse m/z 137 qui a montré une valeur csv égale à 15.9%. Les valeurs moyennes des facteurs de réponse ont été choisies pour chacun des composés.

- *Limites de détection*

Les limites de détection présentées dans le TABLEAU 2. 6 ont été calculées comme deux fois l'écart type du blanc réalisé pendant les calibrations. Pour la majorité des composés les limites de détection sont inférieures ou égales à 70 pptv. Le méthanol a une limite de détection plus élevée, égale à 310 pptv.

TABLEAU 2. 6 Comparaison des facteurs de réponse issus des deux exercices de calibration effectués pendant la campagne CANOPEE 2012.

	<i>Snorm</i> (ncps/ppbv) 17/05/2012	<i>Snorm</i> (ncps/ppbv) 17/06/2012	<i>Snorm</i> retenue Moyenne	σ Ecartype	csv	LD ppbv
m/z 31	1.46	1.64	1.55	0.13	8.4%	0.31
m/z 33	17.41	16.96	17.19	0.32	1.8%	
m/z 42	22.54	22.08	22.31	0.32	1.5%	
m/z 45	21.75	21.47	21.61	0.20	0.9%	0.13
m/z 57	20.35	19.84	20.10	0.36	1.8%	0.05
m/z 59	23.42	22.43	22.93	0.70	3.1%	
m/z 69	9.99	9.60	9.79	0.28	2.8%	
m/z 71	28.03	26.68	27.36	0.96	3.5%	0.03
m/z 73	23.24	21.68	22.46	1.10	4.9%	0.04
m/z 79	12.39	11.23	11.81	0.82	6.9%	
m/z 93	13.20	11.55	12.37	1.17	9.4%	
m/z 137	4.43	3.53	3.98	0.63	15.9%	0.04

En tenant compte de ces résultats et des travaux antérieurs réalisés sur le PTR-MS, l'incertitude globale de la mesure est estimée à 20%.

3.1.5. Intercomparaison PTR-MS et GC-FID pour la mesure de l'isoprène en air ambiant

Une inter-comparaison entre la GC-FID et le PTR-MS pour la mesure de l'isoprène a été menée le dernier jour de la campagne de mesure (17/06/2012). Pour une durée de 18 heures, les deux instruments ont échantillonné et analysé simultanément l'air provenant d'une même ligne de prélèvement. Les données du PTR-MS enregistrées pendant les 10 minutes d'échantillonnage du chromatographe, ont été moyennées puis comparées aux données GC-FID. Les résultats de cette inter-comparaison sont illustrés FIGURE 2.17.

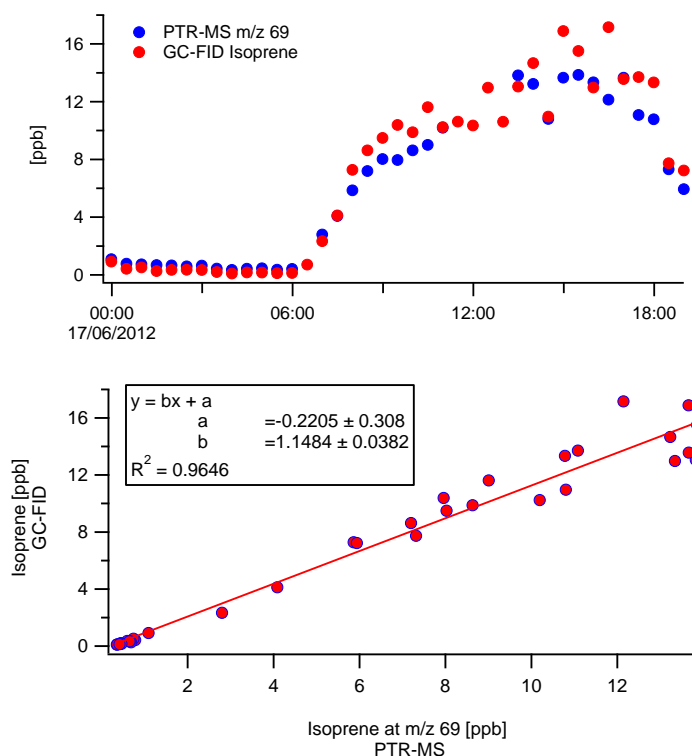


FIGURE 2.17 (Haut) Série de données de l'isoprène mesuré simultanément par le PTR-MS et la GC-FID, le 17/06/2012 à 10 m au-dessus du sol. (Bas). Droite de régression entre les mesures GC-FID et PTR-MS.

Les mesures des deux instruments montrent une bonne corrélation, avec un coefficient de détermination égal à 0.96. Les résultats de mesures par GC-FID sont supérieurs d'environ 10% à ceux obtenus par PTR-MS. Néanmoins, l'écart entre les valeurs mesurées est couvert par les incertitudes associées à chacune des techniques. En conséquence, les résultats de mesure obtenus ne sont pas significativement différents.

3.1.6. Calcul des flux de COV par la méthode de disjunct Eddy Covariance

Le calcul des flux de COVB (et de chaleur latente) a été effectué par la méthode DEC décrite précédemment. Ce calcul a été automatisé à l'aide de deux logiciels programmés sous Labview par le Centre d'Hydrologie et d'Ecologie d'Edinburgh.

[a] Acquisition des données

Le premier logiciel a permis le contrôle des instruments (anémomètre sonique et PTR-MS) et l'acquisition des données (vitesse du vent dans les trois directions et température enregistrés par l'anémomètre ainsi que les signaux brutes des masses mesurées et paramètres opératoires du PTR-MS). Il a permis aussi la visualisation en temps réel des données brutes permettant de vérifier le bon fonctionnement des instruments ainsi que le stockage des données sur des fichiers à périodicité définie, typiquement 25 minutes pour les mesures en mode « flux » et 5 min pour les mesures en mode « scan ».

[b] Procédure de calcul des flux de COVB

Les fichiers de sortie « flux » du premier logiciel d'acquisition, ont servi de fichiers d'entrée au logiciel de post-traitement. Des paramètres d'entrée ont été fournis par l'utilisateur, tel que la sensibilité (S_{norm}) et le temps d'intégration du PTR-MS (dwell time) pour chaque masse, l'orientation, la hauteur et la fréquence de mesure de l'anémomètre ainsi que la hauteur du couvert. Le calcul des flux nécessite la valeur de la masse volumique de l'air qui dépend, outre de la température, de la pression atmosphérique. Ainsi un fichier d'entrée contenant les données de pression atmosphérique est aussi requis. Le logiciel de post-traitement, calcule à partir des données brutes, la vitesse de frottement u^* , les concentrations des COV, ainsi que les flux de COV, vapeur d'eau, et chaleur sensible par la méthode Disjunct Eddy Covariance. Le décalage temporel entre w et c a été estimé en recherchant le maximum de corrélation entre les deux séries temporelles dans une fenêtre de temps précisée par l'utilisateur (FIGURE 2.18).

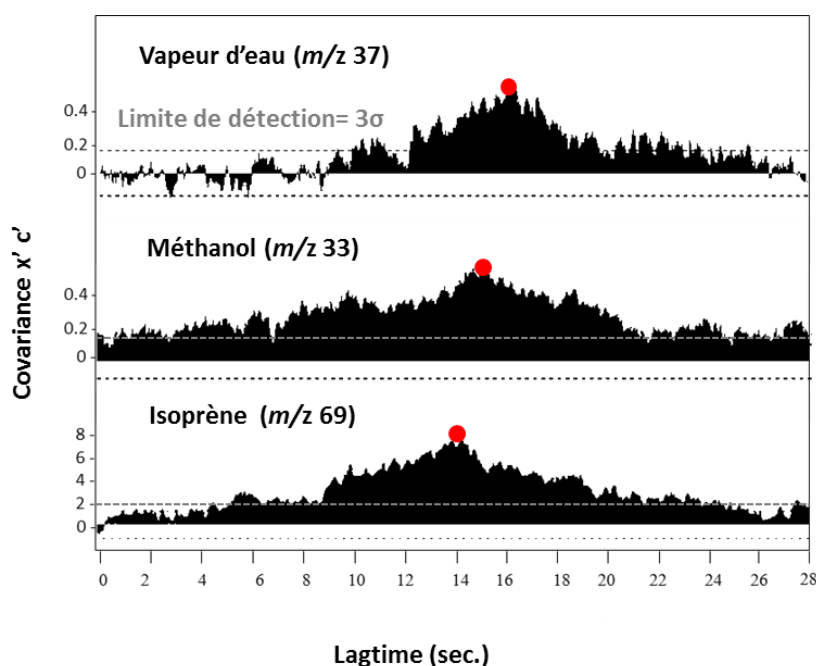


FIGURE 2.18 Résultats de la fonction de covariance appliquée aux données enregistrées pendant la campagne CANOPEE (16/06/2013 15:05-15:30). Le point rouge correspond au maximum de covariance.

[c] Contrôle qualité des flux de COVB

Dans le cadre du contrôle de la qualité des données, des critères préétablis reconnus ont été utilisés afin de déterminer la fiabilité des données enregistrées. Les résultats des tests qualité sont présentés dans le TABLEAU 2. 7.

Test de turbulence

Lorsque la turbulence est faible et donc les conditions atmosphériques trop stables, les données de flux sont sujettes à de fortes incertitudes. La vitesse de frottement u^* est un indicateur du degré de turbulence du flux d'air. Elle est définie comme suit :

$$u^{*2} = \sqrt{(u'w')^2 + (v'w')^2} \quad \text{EQ 2.11}$$

Pour des valeurs de u^* inférieures à 0.15 m s^{-1} , on estime que le degré de turbulence est trop faible et que les données de flux sont peu fiables. Des valeurs inférieures au seuil de 0.15 m s^{-1} ont souvent été enregistrées la nuit.

Test de Stationnarité

Ce test a permis de s'assurer du respect de l'hypothèse d'un écoulement stationnaire sur la période T de calcul des flux. Le principe du test de stationnarité est de comparer une valeur moyenne de la covariance à partir de l'ensemble des données d'une demi-heure à une moyenne des covariances calculées pour des périodes de 5 minutes (Foken and Wichura, 1996). Lorsque la différence entre les deux valeurs est inférieure à 30 %, les mesures sont considérées comme étant stationnaires et la qualité des mesures est considérée comme bonne. Lorsqu'elle est comprise entre 30 et 60 %, les mesures sont considérées comme faiblement stationnaires. Au-delà de 60%, les données sont non-stationnaires.

Test de limite de détection

La limite de détection a été définie comme étant deux fois l'écart type du bruit de la covariance, déterminé à un temps t , loin du maximum de covariance (Spirig et al., 2005). Environ 10% des mesures de flux de méthanol et isoprène étaient sous la limite de détection, contre 37% pour les mesures de flux de MVK+MACR.

TABEAU 2. 7 Résultats des tests qualité pour la mesure des flux d'isoprène, méthanol et MVK+MACR

	<i>Isoprène</i>	<i>Méthanol</i>	<i>MVK+MACR</i>
% d'échecs aux tests qualité			
$u^* < 0.15 \text{ m s}^{-1}$	18%	19%	20%
$F < LD$	11%	10%	37%
$\Delta s > 60\%$	1%	0%	3%
Stationnarité des flux ayant réussi les tests qualités			
Haute-stationnarité ($\Delta s < 30\%$)	94%	93%	81%
Faible stationnarité ($30\% < \Delta s < 60\%$)	6%	7%	19%

3.1.7. Mesure des flux de chaleur latente par Eddy Covariance

Les flux de vapeur d'eau ont été mesurés par la méthode de référence d'Eddy Covariance à l'aide un analyseur de gaz par absorption infra-rouge (IRGA, Modèle 7000, Li-COR) couplé à l'anémomètre sonique. La fréquence d'échantillonnage des deux instruments a été fixée à 20 Hz. La prise d'échantillon a été effectuée à travers la même ligne de prélèvement que le PTR-MS, située à environ 20 cm de la mesure de vent de l'anémomètre. Les mesures IRGA ont été mises en œuvre par B.Loubet de l'INRA de Grignon.

3.1.8. Flux de chaleur latente mesurés par DEC et comparaison avec la méthode de référence.

La méthode DEC a été comparée à la méthode de référence EC en utilisant les mesures de chaleur latente.

Les flux de vapeur d'eau ont été mesurés par DEC en utilisant le signal de la masse 37.00 du PTR-MS, témoin de la vapeur d'eau créée dans la source d'ionisation ainsi que de l'humidité de l'échantillon gazeux. En considérant que la contribution de la source d'ionisation à la masse 37.00 est constante, une relation quantitative entre le signal m/z 37 et la vapeur d'eau de l'échantillon peut être dérivée (Ammann et al., 2006). Le signal de la masse m/z 37 du PTR-MS a été calibré en fonction de la concentration en vapeur d'eau mesurée par l'analyseur de gaz infrarouge (FIGURE 2.19).

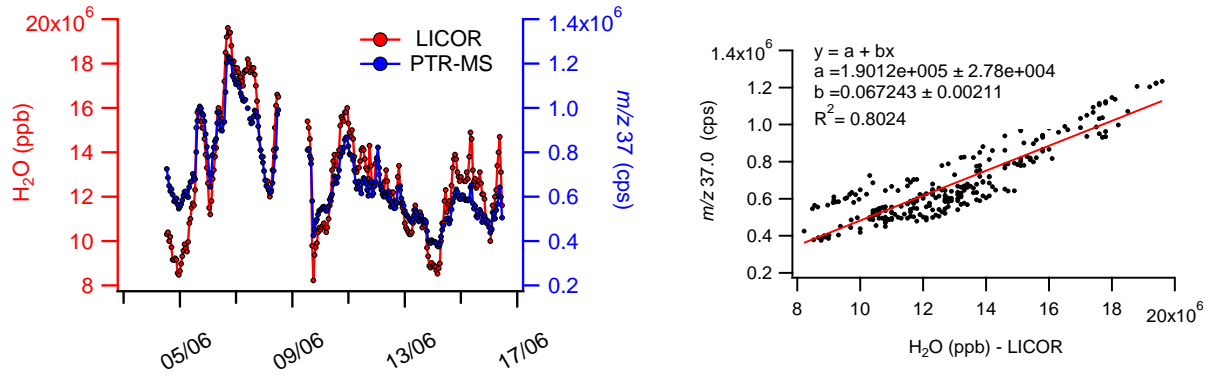


FIGURE 2.19 (Gauche) Série de données de la masse m/z 37 enregistré par le PTR-MS et de la concentration en vapeur d'eau enregistrée par l'IRGA. (Droite). Droite de régression linéaire entre la masse m/z 37 et la concentration en vapeur d'eau.

La régression linéaire entre les données brutes du PTR-MS et les données calibrées de l'IRGA indique une pente de 0.067 ± 0.00211 ($R^2 = 0.8024$). La vapeur d'eau mesurée à la masse 37.00 du PTR-MS a pu être ainsi calibrée selon la relation suivante :

$$[H_2O]_{ppb} = m/z \ 37_{cps} \times \frac{1}{0.067} - 1.90 \quad \text{EQ 2.12}$$

Le flux de vapeur d'eau a été calculé en $g \ m^{-2} \ s^{-1}$ de manière identique que pour les flux de COV puis converti en flux de chaleur latente LE ($W \cdot m^{-2}$), selon l'Equation 13.

$$LE_{W \cdot m^{-2}} = LE_{J \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}} = F(water)_{g \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}} \times Lv_{J \cdot g^{-1}} \quad \text{EQ 2.13}$$

avec Lv ($=2400 \ J \cdot g^{-1}$ at $25^\circ C$), coefficient de chaleur latente d'évaporation.

Ce flux a été comparé au flux de chaleur latente dérivé de la méthode de référence EC.

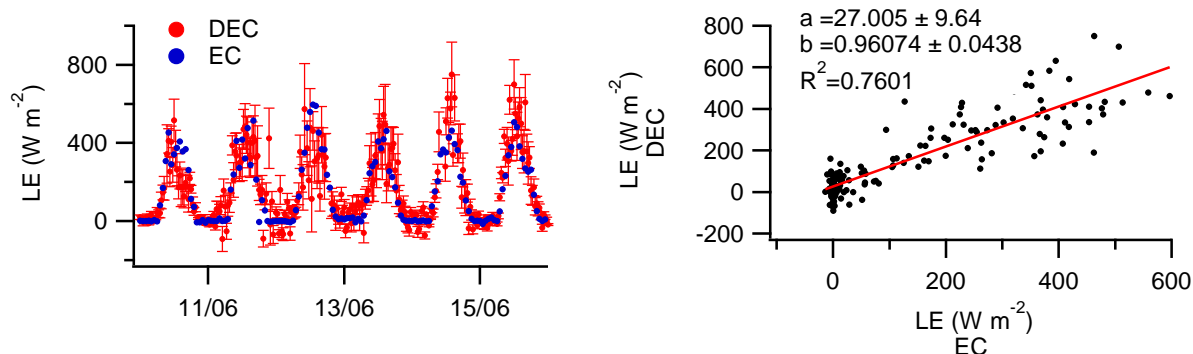


FIGURE 2.20 (Gauche) Séries de données de flux de chaleur latente mesurés par la méthode DEC (couplage PTR-MS – anémomètre) et par la méthode de référence (couplage IRGA- anémomètre). (Droite) Régression linéaire entre les flux de vapeur d'eau mesurés par les deux méthodes.

Les séries de données ainsi que la droite de régression des flux mesurés par EC et DEC sont représentées en FIGURE 2.20. La régression linéaire, indique une pente de $0.96 \pm 0,05$ et un offset de 27 W.m^{-2} , pour un coefficient de détermination $R^2=0.76$. Ces résultats sont donc très satisfaisants puisqu'ils montrent une bonne corrélation pour la vapeur latente calculée par deux méthodes distinctes (EC et DEC) et deux analyseurs différents (IRGA et PTR-MS). Ils mettent en évidence la performance de la méthode de DEC qui n'introduit pas de biais significatif par rapport à la méthode de référence.

3.1.9.Mise en œuvre des mesures à l'échelle de la branche.

En plus des mesures à l'échelle du couvert végétal, des mesures à l'échelle de la branche ont été réalisées. Des mesures de COVB par PTR-MS ont été effectuées dans l'air entrant et sortant d'une chambre dynamique, dans laquelle ont été enfermées une branche de chêne blanc puis une branche d'érable de Montpellier.

Les chambres dynamiques sont des structures teflonées de 60 L, fermées par un film étanche en PTFE épais de $50 \mu\text{m}$ (FIGURE 2.21). L'air ambiant a été introduit dans la structure à un débit de $11\text{--}14 \text{ L min}^{-1}$ en utilisant une pompe en téflon PTFE (KNF N840.1.2FT.18 ®, Allemagne). Un système de ventilation en Téflon a assuré le mélange rapide de l'air dans la chambre. L'enceinte était en légère surpression afin d'être tenue à l'écart des feuilles et de limiter les dommages causés à la biomasse.



FIGURE 2.21 Chambre dynamique en Téflon utilisée pour la mesure des taux d'émission de COVB à l'Observatoire du chêne pubescent (O₃HP) de l'Observatoire de Haute Provence.

Deux branches ensoleillées de la partie basse de la canopée (~2m) ont été sélectionnées et enfermées chacune pour une durée de 24-h. Un ensemble de capteurs a été placé dans la chambre afin d'apprécier les conditions (lumière, température, humidité de l'air) dans lesquelles la plante a effectué ses échanges gazeux. Les COVB émis par les branches ont été suivis « online » grâce au

PTR-MS, connecté à la chambre d'enfermement par deux tubes PTFE (pour la mesure du flux entrant et sortant) de 25 m de long. Les concentrations en COVB ont été mesurées alternativement, 15 minutes dans l'air entrant dans la chambre et 15 minutes dans l'air sortant de la chambre.

Afin d'évaluer les artefacts liés à la structure d'enfermement, le « blanc » de la chambre a été effectué. Dans ce but, les mesures ont été poursuivies après avoir retiré toute biomasse de la chambre, et ce, pour une durée de 14 heures (FIGURE 2.22). Les niveaux des différents COV mesurés à l'intérieur de la chambre vide sont comparables à ceux mesurés dans l'air ambiant. Les différences de concentration (écart maximal de 3 ppbv pour l'isoprène en milieu de journée) sont très faibles en comparaison aux différences observées entre l'air ambiant et l'air de la chambre, lorsque cette dernière enferme de la biomasse (voir Chapitre 3). On en conclut que les artefacts liés à la chambre sont négligeables et n'entravent pas le calcul des taux d'émissions des COVB.

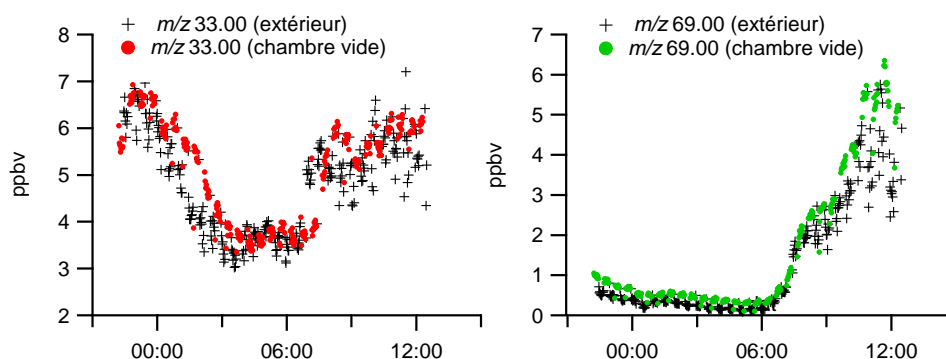


FIGURE 2.22 Séries temporelles des concentrations d'isoprène (m/z 69.00) et méthanol (m/z 33.00) mesurés alternativement par PTR-MS à l'intérieur d'une chambre dynamique vide (sans biomasse) et dans l'air ambiant.

Additionnellement à ces 3 jours de mesure par PTR-MS, des mesures sur cartouches ont été effectuées à partir de neuf branches (sept branches situées en haut du couvert et deux à l'intérieur de la canopée) dans le but d'étudier la variabilité interindividuelle (entre arbres) des taux d'émission d'isoprène. Ces mesures ont été effectuées en collaboration avec l'IMBE (Institut Méditerranéen de Biodiversité et d'Ecologie marine et continentale) et une publication leur est associée (Genard-Zielinski et al., 2014a).

3.1.10. Bilan de la campagne CANOPEE

La campagne CANOPEE a démarrée le 16 Mai 2012. Une période d'une dizaine de jours a été consacrée à l'installation des instruments, du mât et des lignes de prélèvement puis à l'optimisation du montage expérimental et de la stratégie de mesure (FIGURE 2. 23).

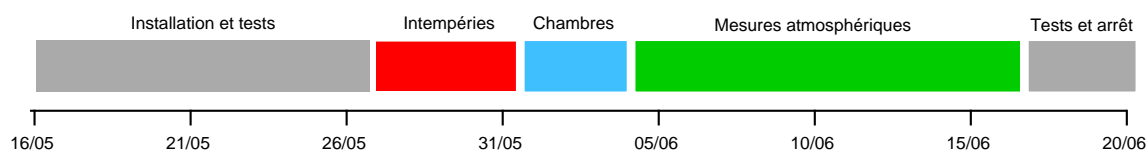


FIGURE 2. 23 Déroulement temporel de la campagne CANOPEE.

Les mesures de COV ont démarré dans des conditions de fortes intempéries (orages, grêle). Afin d'éviter l'entrée d'eau dans les analyseurs les mesures ont été provisoirement arrêtées jusqu'au retour de conditions météorologiques favorables. Les mesures ont repris le 31 mai 2013 et ce, jusqu'au 17 juin.



FIGURE 2.24 Photographie du montage pour la mesure des flux de COVB. Mât de 10m, situé au cœur d'une forêt de chêne blanc (O₃HP : Oak Observatory à l'Observatoire de Haute Provence), sur lequel étaient fixés les lignes de prélèvement de l'air ainsi que l'anémomètre sonic pour la mesure du vent.

En collaboration avec l'équipe de l'IMBE, trois jours ont été dédiés à l'étude des échanges gazeux de COVB à l'échelle de la branche. Pas d'artéfact significatif lié à l'utilisation de la chambre d'enfermement n'a été observé.

Une série continue de mesures atmosphériques qui s'étend sur 12 jours a été obtenue. Pendant cette période, les concentrations d'un large éventail de COV ont été mesurées au-dessus de la canopée par PTR-MS, tandis que la GC-FID a mesuré continuellement l'isoprène dans la canopée. Les instruments ont fonctionné correctement pendant toute la période de mesure et pas d'incident technique majeur n'est à mentionner. L'inter comparaison du PTR-MS et de la GC-FID a montré un bon accord pour la mesure d'isoprène, ce qui confirme que le signal de la masse m/z 69.00 n'est pas impacté par d'autres composés interférant sur le signal.

La méthode Disjunct Eddy Covariance a été mise en œuvre pour la première fois par notre équipe pendant la campagne CANOPEE, et ce avec succès. Des flux de COVB au-dessus des limites de détection ont été enregistrés pour l'isoprène, le méthanol et la MVK+MACR. Les flux de COVB ont été corrigés des pertes à hautes fréquence et le facteur de correction appliqué a varié de 1,1% à 23%, avec une valeur moyenne de 13%. Finalement, l'erreur introduite par l'échantillonnage disjoint a été estimé à environ 2%.

A l'issue de la campagne CANOPEE 1, nous sommes en possession d'un riche jeu de données. Les résultats qui y sont issus, sont présentés sous forme d'une publication scientifique qui constitue le Chapitre 3 de cette thèse.

3.2. Campagne ChArMEx SOP

La campagne de mesure intensive ChArMEx 2013 SOP 1b (Special Observation Period) s'est déroulée du 12 juillet au 8 août 2013. Elle a fait l'objet d'un effort international et coordonné et des moyens considérables ont été déployés afin de mesurer en continu la pollution atmosphérique gazeuse et particulaire. La station du Cap Corse, dans la commune d'Ersa a constitué le « supersite » de cette campagne de mesure intensive. C'est dans ce contexte que s'inscrit une partie de ces travaux de thèse par la participation à la campagne ChArMEx.

3.2.1. Parc Instrumental et Stratégie Expérimentale

Sept laboratoires ont été impliqués dans la Période d'Observation Spéciale (SOP) au Cap Corse. Les moyens importants déployés ont permis de mesurer un très grand nombre de paramètres, listés dans le TABLEAU 2.8.

Deux laboratoires ont été responsables de la mesure en temps réel des COV pendant ChArMEx : l'Ecole des Mines de Douai (EMD) et le LSCE. Pendant la durée de toute la campagne, le déploiement d'une GC-FID a permis de mesurer les hydrocarbures légers, et l'instrument AL-4021 le formaldéhyde. Une description de la mise en œuvre de ces deux instruments est présentée ci-après. Des analyses supplémentaires de COV par GC-FID, GC-MS et PTR-ToF-MS, ont été assurées par les équipes de l'EMD. Des mesures exploratoires de COV multifonctionnalisés ont été également réalisées par le Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) mais ne sont pas disponibles à ce jour.

TABLEAU 2.8 Paramètres mesurés lors de la campagne ChArMEx SOP au Cap Corse, et laboratoires impliqués dans les mesures.

Thématique	Paramètres mesurés	Laboratoires*
Météorologie	Température, vents, rayonnement, pluviométrie etc...	LSCE
Dynamique de la Couche limite	Contenu en aérosols	LA
Caractérisation physico-chimique de l'aérosol	Taille, nombre, spéciation chimique,	LSCE, LCE, LA
Chimie en phase gazeuse	O ₃ , CO, CO ₂ , CH ₄ , NO _x , COV, HO _x	EMD, LSCE, LISA INERIS, LaMP, LPC2E, ICARE, LISA, LA

*LSCE : Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (Gif sur Yvette)

LA : Laboratoire d'Aérodynamique (Toulouse)

LCE : Laboratoire Chimie de l'Environnement (Marseille)

INERIS : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (Picardie)

LISA : Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (Créteil)

LaMP : Laboratoire de météorologie physique (Clermont-Ferrand)

LPC2E : Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement et de l'Espace (Orléans)

ICARE : Institut de Combustion Aérodynamique Réactivité et Environnement (Orléans)

3.2.2. Mesure des hydrocarbures légers par GC-FID

[a] Mode opératoire de la GC-FID « airmoVOC C2-C6 »

Le mode opératoire de la GC-FID pendant la campagne de mesure ChArMex est identique à celui de la campagne CANOPEE, décrit en détail dans la partie Matériel et Méthode du Chapitre 3.

[b] Performances Analytiques

- *Détermination des coefficients de réponse moyens*

Des calibrations de la GC-FID ont été effectuées à l'aide d'une bouteille NPL certifiée à ~4 ppbv, deux fois par semaine. Les moyennes des triplicatas d'injection ont été choisies pour définir les coefficients de détermination adaptés à chaque composé. A titre d'exemple, les résultats obtenus à l'issue de la dernière calibration sont présentés dans le TABLEAU 2.9. La réponse de l'instrument présente une bonne répétabilité avec un coefficient de variation toujours inférieur à 10% et inférieur à 3% pour tous les composés qui ont été détectés pendant les mesures en air ambiant.

TABLEAU 2.9 Coefficients de réponse issus de la calibration du 15/07/2013.

Composé	1/f Coeff. de réponse moyen (uA/ppbv) 3 mesures	csv Coefficient de variation (σ/moyenne)
Ethane	7672	4.88%
Ethylène	4036	2.24%
Propane	10771	2.41%
Propène	9999	1.03%
I-Butane	16107	1.67%
N-Butane	16202	0.62%
Acétylène	8960	1.74%
Trans-2- Butene	15682	0.23%
1-Butene	15449	0.32%
Cis-2-Butene**	14916	0.26%
I-Pentane**	22261	0.76%
N-Pentane	20650	0.87%
1-3-Butadiene	16481	1.71%
Trans-2- Pentene	14921	5.10%
1-Pentene	16817	5.84%
2-Me-Pentane	23384	8.06%
Isoprène	8321	1.30%
Heptane	26977	7.81%
Benzène	31762	0.23%

- *Détermination de la justesse de la méthode*

La justesse de la méthode a ensuite été évaluée par la mesure d'un second étalon NPL certifié à 2 ppbv, utilisé en routine pour la calibration de la GC « Perkin Elmer » par l'Ecole des Mines de Douai. Un triplicata d'échantillons a été analysé en suivant le protocole dans sa totalité et la composition de chacun des échantillons a été déterminée comme si il s'agissait d'un mélange inconnu. Les valeurs mesurées ont ensuite été comparées aux quantités réellement introduites afin de caractériser les écarts de justesse pour l'ensemble des composés. Les écarts de justesse pour un échantillon donné ont été calculés tel que :

$$E_{justesse} = 100 \times \frac{C_{mesurée} - C_{référence}}{C_{référence}} \quad \text{EQ 2.14}$$

avec $E_{justesse}$, l'écart de justesse (%)

$C_{mesurée}$, la concentration mesurée en analyte dans l'échantillon (ppbv)

$C_{référence}$, la concentration de référence en analyte dans l'échantillon (ppbv)

Le TABLEAU 2.10 présente les résultats obtenus pour l'ensemble des composés analysés. L'éthane et l'éthylène ne sont pas présentés dans les résultats, car la quantification de ces composés par l'analyseur « airmoVOC C₂-C₆ » n'a pas été possible en raison d'un problème probablement lié à la rapidité d'injection de l'échantillon dans la colonne de séparation.

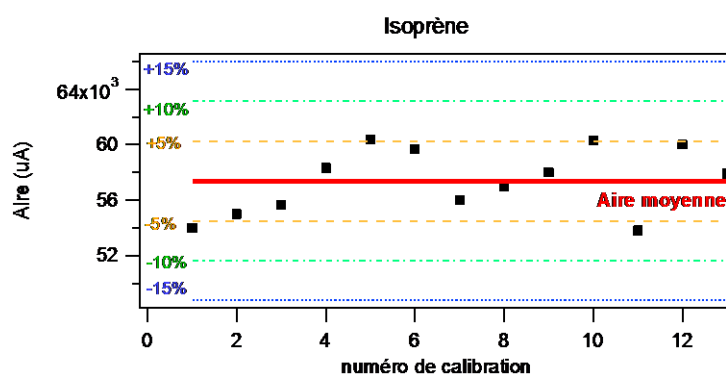
Sur les 17 molécules étudiées, 14 présentent un biais inférieur à 10%. En considérant l'ensemble des résultats, avec une tolérance de 15%, la justesse de la méthode a été démontrée pour tous les analytes considérés à l'exception du butadiène pour lequel un écart de justesse de 16% a été observé.

TABLEAU 2.10 Résultats obtenus après passage de la bouteille NPL de l'Ecole des Mines de Douai (2ppbv) dans l'analyseur « airmo VOC » du LSCE. (* les facteurs de calibrations sont calculés à partir de la bouteille NPL à 4ppbv du LSCE)

	Aire (uA)	1/f* (uA/ppbv)	C _{mesurée} (ppbv)	C _{référence} (ppbv)	Ecart de justesse (%)
Propane*	17019	10771	1.58	1.82	-13.18%
Propène	15658	9999	1.57	1.8	-13.00%
i-Butane	27416	16107	1.70	1.83	-6.99%
n-Butane	26948	16202	1.66	1.78	-6.56%
Acétylène	15294	8960	1.71	1.87	-8.72%
Trans-2-butène	26607	15682	1.70	1.78	-4.68%
1-butène	25541	15449	1.65	1.75	-5.53%
cis-2-Butène**	25210	14916	1.69	1.75	-3.42%
i-Pentane**	38206	22261	1.72	1.78	-3.58%
n-Pentane	35541	20650	1.72	1.8	-4.38%
1-3-Butadiène	34411	16481	2.09	1.8	16.00%
trans-2-Pentène	25396	14921	1.70	1.72	-1.04%
1-Pentène	28145	16817	1.67	1.75	-4.37%
2-me-Pentane	39513	23384	1.69	1.78	-5.07%
Isoprène	20313	8321	1.72	1.78	-3.39%
Heptane	48197	26977	1.79	1.76	1.51%
Benzène	56889	31762	1.79	1.79	0.06%

- Détermination de la fidélité (ou reproductibilité) de la méthode

La FIGURE 2. 25 présente les résultats des aires des pics d'isoprène et d'acétylène observés pour l'ensemble des injections NPL à 4 ppbv analysés au cours de la campagne. D'après ces résultats, la méthode pour la mesure d'isoprène et d'acétylène est fidèle, avec une tolérance de l'ordre de 7% et 16% respectivement.



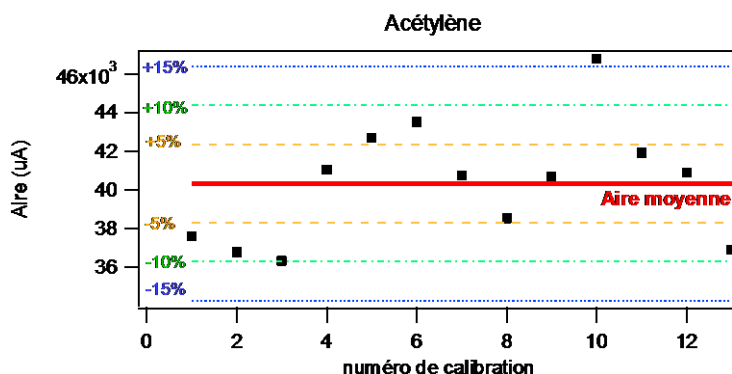


FIGURE 2.25 Représentation graphique des écarts entre l'aire des pics d'isoprène et d'acétylène de chaque injection NPL avec l'aire moyenne.

[d] Mesures des hydrocarbures légers dans l'air ambiant

Les niveaux très faibles de la majorité des hydrocarbures légers tout au long de la campagne ChArMEX SOP ont constitué la principale difficulté pour la bonne intégration des pics des chromatogrammes. Un exemple typique de chromatogramme obtenu en milieu de journée, pendant les mesures en air ambiant est représenté sur la FIGURE 2. 26. L'éthane, l'isoprène, le propane et l'acétylène sont les seuls composés ayant montré régulièrement des niveaux de concentrations supérieurs aux limites de détection. D'autres composés, en particulier les butanes et pentanes, ont été mesurés sporadiquement à des niveaux supérieurs aux limites de détection.

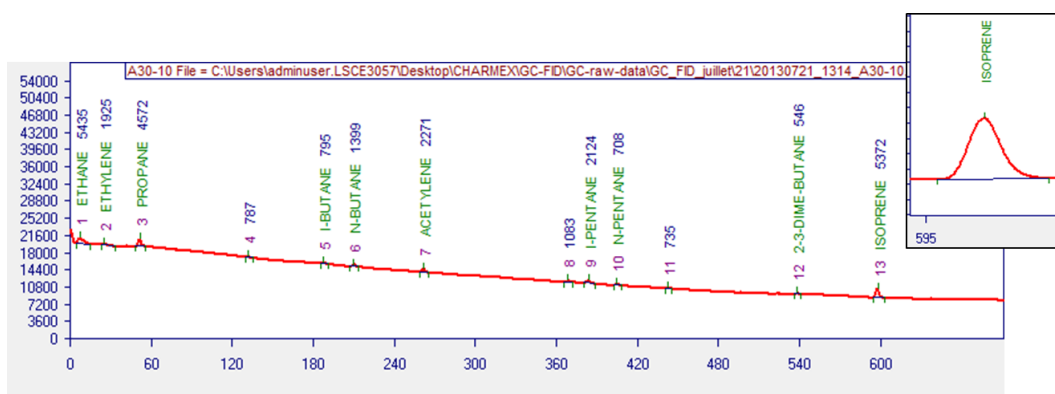


FIGURE 2.26 Chromatogramme du 21 juillet 2013 (échantillonnage à 13h14) obtenu par la GC-FID airmoVOC C2-C6.

3.2.3. Mesure du formaldéhyde par la méthode de Hantzsch

La mesure du formaldéhyde par la méthode de Hantzsch a été mise en œuvre pour la première fois par notre équipe dans le cadre de la campagne ChArMEX. Le principe de la méthode a été décrit précédemment.

L'analyseur de l'*Institute of Meteorology and Climate Research Atmospheric Environmental Research* (IMK-IFU) de Garmisch-Partenkirchen en Allemagne a été utilisé. Une formation sur la mise en œuvre de l'instrument a été réalisée au sein de l'équipe du Dr.W.Junkermann (Junkermann, 2009).

Préalablement au déploiement de l'instrument sur le terrain, des tests ont été effectués au laboratoire afin d'optimiser la mesure.

La linéarité de la réponse de l'instrument a été évaluée grâce à une calibration multipoints réalisée à l'aide d'un standard externe gazeux. Pour cela le standard interne de l'unité de calibration GCU a été utilisé. Avec une concentration initiale en formaldéhyde égale à ≈ 1 ppmv, l'étalon gazeux a été dilué afin d'obtenir des concentrations allant entre 0 et 14 ppbv. La droite d'étalonnage obtenue est bien linéaire ($R^2 = 0,9891$) ce qui nous a permis d'effectuer sur le terrain des calibrations à un ou deux points (FIGURE 2.27).

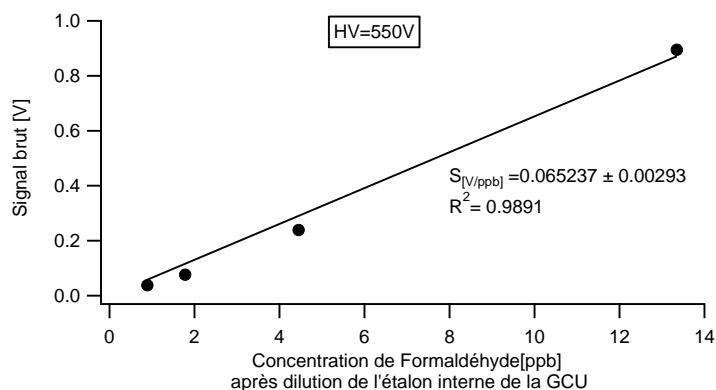


FIGURE 2.27 Droites d'étalonnages obtenues après calibration multipoints de l'instrument AL-4021 par un étalon gazeux externe.

[a] Mode opératoire de l'AL-4021

Les réactifs liquides (solution de piégeage et réactif de Hantzsch) ont été préparés à partir de produits chimiques de qualité analytique et de l'eau ultra-pure suivant la composition donnée par Nash, 1953 (voir ANNEXE 3). Les réactifs ont été préparés en quantité suffisante pour permettre des mesures sans interruption pour une durée de 5 jours. Tout au long de leur utilisation, les solutions ont été conservées dans des grandes fioles à une température de $+4^\circ\text{C}$ et un absorbant a été ajouté dans le trou de ventilation des fioles afin d'éviter toute contamination en formaldéhyde.

L'air a été échantillonné à un débit de 1 L min^{-1} à travers un tube en polytétrafluoroéthylène de 5 m de long et de $\frac{1}{4}$ pouce de diamètre interne. Pour éviter l'entrée des particules dans l'analyseur, un filtre en Téflon a été mis en place en tête de prélèvement. Le débit de la solution stripping (mesuré régulièrement tout au long de la campagne) était de 0.48 mL min^{-1} . Ce faible débit induit un temps de circulation de l'échantillon dans l'instrument est très long. Aussi, un décalage temporel (d'environ 10 minutes) est donc observé entre le prélèvement de l'échantillon gazeux et la réponse de l'instrument, et doit être corrigé. Les données brutes (en volts) ont été enregistrées continuellement à une résolution temporelle de 30 secondes.

Des mesures d'air « zéro » ont été effectuées deux fois par jour. La durée nécessaire à la détermination du zéro était relativement longue, de l'ordre de 20 à 30 minutes en tenant compte de la stabilisation nécessaire à sa mesure. Des calibrations liquides ont été effectuées une fois tous les deux jours, à l'aide d'une solution de formaldéhyde de $1.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, soit un rapport de mélange volumique en phase gazeuse de 16 ppbv. Pour une plage de mesure allant de 0 à 20 ppbv, la haute tension de l'électromètre a été réglée à 580V. Le facteur de sensibilité a légèrement évolué dans le temps, variant entre 7.3 et 8.2 V ppbv^{-1} (FIGURE 2.28). Afin de corriger les variations de sensibilité de l'instrument, une interpolation linéaire entre chaque point de calibration a été effectuée pour la quantification du formaldéhyde.

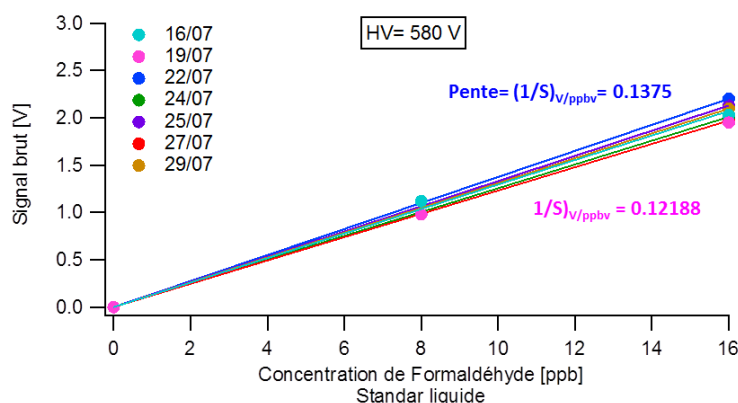


FIGURE 2.28 Droites d'étalonnages obtenues après calibration liquide de l'analyseur AL-4021

La limite de détection de l'appareil, définie comme 2 fois l'écart-type du signal pendant le « blanc » a été estimé à 130 pptv. Le coefficient de variation du signal, défini comme le rapport de l'écart type sur la moyenne du « blanc » a été estimé à 0.40%.

[b] Biais potentiels du signal et problèmes techniques de l'AL-4021

Pendant la période du 19 au 22 juillet, un comportement anormal dans le signal a été régulièrement observés (FIGURE 2.29). Il semblerait que cette perturbation du signal soit liée à la formation irrégulière de bulles menant à une instabilité dans le débit des liquides. Cette perturbation modifie les rapports de concentration entre le réactif de Hantzsch et la solution de piégeage contenant le formaldéhyde et modifie ainsi la sensibilité du système. Les données en question ont été supprimées du jeu de données final. Le système a repris son fonctionnement normal le 22 juillet lorsque les solutions liquides ont été remplacées. Malheureusement, le 29 juillet l'instrument est tombé en panne en raison du dysfonctionnement d'une composante micro-électronique (amplificateur opérationnel de l'électromètre). Il n'a pas pu être réparé pour la dernière semaine de campagne de mesure, faute de pièce de rechange.

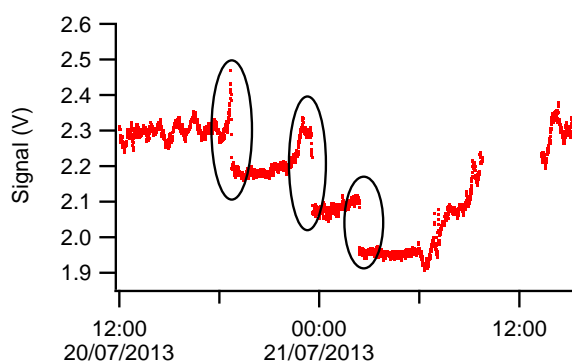


FIGURE 2.29 Signal brut du formaldéhyde pendant la période du 20 au 22 juillet. Les « sauts » observés correspondent probablement à la formation de bulles dans les solutions des réactifs.

[c] Evaluation du mode opératoire.

La campagne ChArMEx fut l'occasion de mettre en œuvre pour la première fois par notre équipe, la mesure du formaldéhyde par la méthode de Hantzsch. Il paraît ici pertinent d'évaluer le mode opératoire utilisé afin de l'améliorer pour les campagnes de mesures suivantes.

La méthode de Hantzsch est une méthode performante, avec une sensibilité de l'ordre des 100 pptv et une bonne résolution temporelle. C'est aussi une méthode qui est sensible à la pureté des solutions de réaction ainsi qu'aux changements de débit de circulation des liquides dans l'analyseur. L'absorbant à formaldéhyde connecté entre les deux flacons de stockage a permis de limiter la contamination des réactifs. Toutefois, deux jours de mesures ont été perdus en raison de la formation irrégulière de bulles de gaz. Afin d'éviter ce problème dans le futur, les solutions des réactifs devront être dégazées après leur préparation.

Finalement, concernant les calibrations de l'instrument, il a été choisi d'effectuer uniquement des calibrations liquides et de ne pas utiliser l'étalon gazeux interne à l'AL 4021. Ce choix s'explique par le fait que la stabilité de la source de perméation dans le temps n'avait pas été vérifiée au préalable. Toutefois les conditions de travail sur le terrain ne sont pas idéales pour la préparation quotidienne de solutions chimiques de haute pureté (pas d'évier, pailleuse etc...). Dans le futur, il semble donc plus judicieux d'utiliser l'étalon gazeux interne une fois que sa stabilité dans le temps aura été vérifiée.

3.2.4. Intercomparaison de la mesure d'isoprène

Trois chromatographes en ligne de gaz et le PTR-ToF-MS ont mesuré simultanément l'isoprène pour une durée de trois semaines. Ces mesures simultanées ont été comparées afin d'évaluer la fiabilité des mesures (FIGURE 2.30). Les trois chromatographes ont montré un très bon accord avec des différences inférieures aux incertitudes des instruments (<10%). Le PTR-MS a montré une bonne corrélation avec les données de GC-FID mais a surestimé systématiquement les niveaux d'isoprène d'environ 20%. Cette surestimation des niveaux d'isoprène mesurés par le PTR-ToF-MS pourraient être la conséquence d'interférences par d'autres composés contribuant au signal de la masse m/z 69.

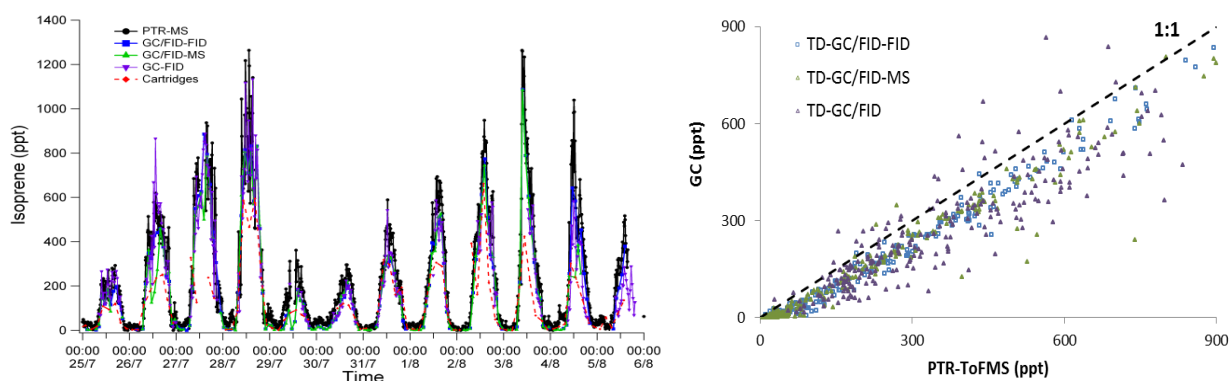


FIGURE 2.30 Intercomparaison de trois chromatographies gazeuses et du PTR-tof-MS pour la mesure d'isoprène. (Gauche) Séries temporelles (Droite) Droite de régression GC vs PTR-tof-MS (Source : Ecole des Mines de Douai)

3.2.5. Intercomparaison des méthodes pour la mesure des monoterpènes

Les analyses mis en œuvre par l'équipe de l'Ecole des Mines de Douai ont permis la mesure de nombreux monoterpènes par des méthodes analytiques différentes. La comparaison des résultats issus de l'inter comparaison de ces méthodes est brièvement discutée ici, car ces composés feront partie intégrante de l'étude des COVB de ces travaux de thèse.

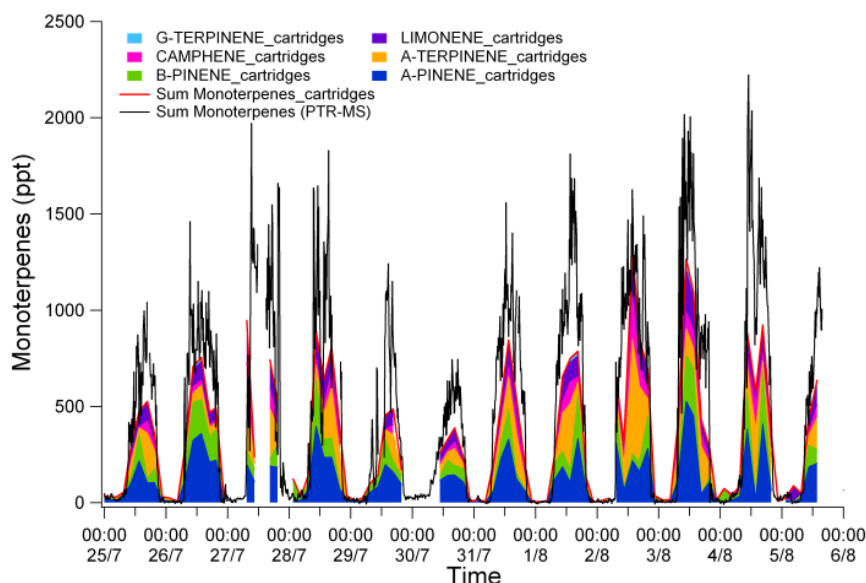


FIGURE 2.31 Séries temporelles des mesures des différentes espèces de la famille des monoterpènes mesurés par prélèvement sur cartouches puis analyse GC-MS en différé. Somme des monoterpènes mesurés par PTR-MS.

Les mesures par prélèvement sur cartouches ont permis la spéciation de 6 composés appartenant à la famille des monoterpènes : l' α - et le β -pinène, l' α - et le γ -terpinène, le limonène et le camphène. La somme de ces six composés a été comparée à la totalité des monoterpènes mesurés par PTR-ToF-MS. La mesure des monoterpènes totaux par PTR-ToF-MS est largement supérieure à la somme des 6 composés identifiés sur cartouches en raison de la contribution de nombreuses autres espèces de la famille des monoterpènes (linanool, ocimène, bornéol...) au signal de la masse 137 du PTR-ToF-MS (FIGURE 2.31).

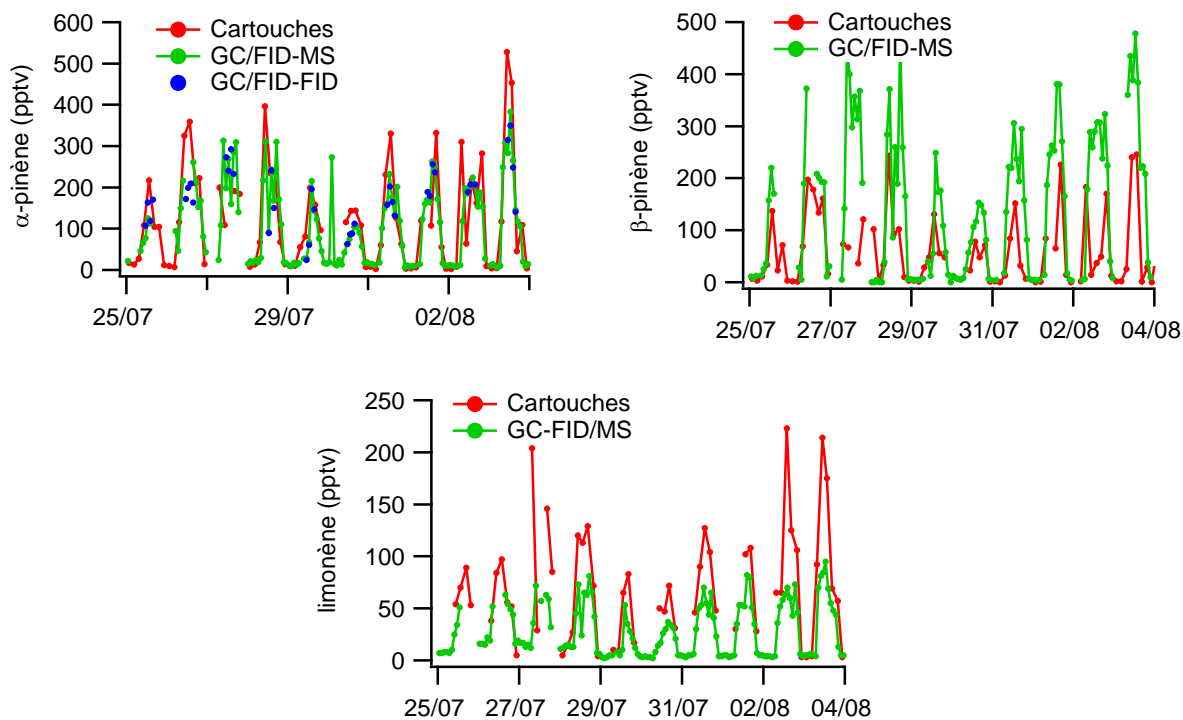


FIGURE 2.32 Séries de données de l' α -pinène, β -pinène et limonène mesurés par cartouches et par chromatographie gazeuses en ligne.

Néanmoins, des incertitudes demeurent quant à la quantification précise des différentes espèces de monoterpènes. Un écart supérieur à 50% est observé quant à la quantification du β -pinène et du limonène, selon qu'ils aient été mesurés par GC/FID-MS en ligne ou par prélèvement sur cartouches puis analyse différée (FIGURE 2. 32). Les mesures de ce même composé par GC/FID-FID ont été invalidées en raison d'une possible co-élution. Les écarts pour la mesure de l' α -pinène par cartouches, GC/FID-MS et GC/FID-FID sont moindres (inférieurs à 35%) mais restent toutefois non négligeables. Des tests réalisés à posteriori de la campagne par l'EMD ont également invalidés les données d' α -pinène mesurés par GC/FID-FID.

Le choix a été fait de préférer les données issues de méthodes « en temps réel » plutôt que celles issues de méthodes de prélèvement afin de s'affranchir des éventuels artéfacts liés à la conservation des échantillons. Ainsi, les données d' α - et β -pinène et limonène présentées dans le Chapitre 4, sont celles issues des mesures GC-FID/MS.

3.2.6. Bilan de la campagne ChArMEx SOP.

Pendant la campagne ChArMEx, notre équipe était en charge de la mesure des hydrocarbures légers (C_2 - C_6) par GC-FID ainsi que de la mesure du formaldéhyde par la méthode de Hantzsch.

La GC-FID a fonctionné sans problème technique majeur. Toutefois, les niveaux des hydrocarbures légers étaient très faibles et donc souvent sous les limites de détection de l'instrument. Trois composés ont pu donc être mesurés de manière quantitative : le propane, l'acétylène et l'isoprène. Le formaldéhyde a été mesuré en continu et avec une résolution temporelle de 30 secondes pour les périodes du 12-19 juillet et du 22-29 juillet. Le taux de fonctionnement de l'ensemble des instruments dédiés à la mesure des COV est présenté FIGURE 2.33.

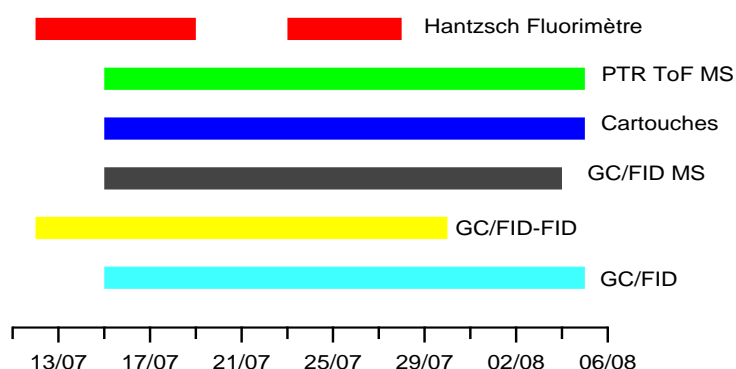


FIGURE 2.33 Frise temporelle représentant le taux de fonctionnement de chacun des instruments.

L'inter comparaison des mesures d'isoprène a montré un bon accord pour toutes les chromatographies gazeuses en ligne, tandis que les mesures PTR-ToF-MS ont systématiquement surestimé les concentrations d'environ 20% en moyenne. Dans le chapitre 4, les statistiques descriptives des niveaux d'isoprène seront basées sur la mesure GC-FID.

La mise en œuvre de méthodes analytiques spécifiques a permis la spéciation de différentes structures de la famille des monoterpènes, et notamment de molécules très réactives, peu fréquemment détectés dans l'air ambiant. La comparaison des niveaux de monoterpènes totaux mesurés par PTR-MS et de la somme des monoterpènes spéciés montre des résultats cohérents, étant donné que la totalité des monoterpènes ne peuvent pas être mesurés de manière spécifique. Toutefois, des incertitudes demeurent quant à la quantification spécifique de certaines structures, telles le limonène et le β -pinène, en raison des écarts observés entre les résultats des différentes méthodes analytiques.

Le TABLEAU 2.11 illustre les composés mesurés pendant la campagne qui feront l'objet de l'analyse du Chapitre 4, ainsi que la technique associée à leur mesure et les performances analytiques de celle-ci.

TABLEAU 2.11 Instruments déployés pour la mesure des COV pendant la campagne ChArMEX, SOP.

COV mesurés faisant l'objet de cette thèse	Instrument	Laboratoire	Résolution temporelle (min)	LD (ppt)	Incertitude
acétylène, isoprène	GC-FID Chromatotec/ Airmo VOC	LSCE	30	80	LD/3 +15%
α -pinène, limonène, β -pinène	GC/FID-MS	EMD	90	10	LD/3 +10%
α - et γ -terpinène, camphène, camphor,	Cartouches Supelco/Carb otrap 202	EMD	180	5	LD/3 +10%
<i>m/z</i> 33: Méthanol <i>m/z</i> 45: Acétaldéhyde <i>m/z</i> 47: Acide formique, <i>m/z</i> 59: Acétone, <i>m/z</i> 61: Ac. acétique +GLYAL, <i>m/z</i> 69: ISOP, <i>m/z</i> 73: MGLYOX <i>m/z</i> 75 Ac. propionique+ HYAC <i>m/z</i> : 137 Somme Monoterpènes	PTR-ToF-MS MS Kore/2 ^{ème} génération	EMD	10	15- 20	LD/3 +10%
formaldéhyde	Hantzsch- AeroLaser AL-4021	LSCE	<0.5	130	LD/3 +15%

L'ensemble des mesures présentées sont disponibles sur la base de données du programme MISTRAL (<http://mistrals.sedoo.fr/ChArMEX/>). En plus des données de COV, un jeu de donnée particulièrement exhaustif est ainsi à disposition pour la bonne caractérisation de la dynamique, météorologie et physico-chimie de l'atmosphère du Cap Corse pendant l'été 2013.

3.3. Campagnes de mesure complémentaires

Les campagnes CANOPEE 1 et ChArMEX sont les deux campagnes « phares » de ma thèse et celles dont les résultats sont présentées dans ce manuscrit. J'ai eu aussi l'opportunité de participer à deux autres campagnes de mesures sur le terrain : la campagne FAME 2011 (Finokalia Aerosol Measurement Experiment) qui a eu lieu sur le site marin de Finokalia en Crète et la campagne CANOPEE 2, à l'Observatoire de Haute Provence.

[a] La campagne FAME 2011

La campagne de mesure FAME a eu lieu pendant 5 semaines, de début septembre jusqu'à mi-octobre 2011. Trois laboratoires de recherche étaient impliqués pour les mesures pour la caractérisation des gazs et des aerosols : l'ECPL (Environmental Chemistry & Physics Laboratory) de l'Université d'Héraklion, l'équipe de chimie atmosphérique de l'Université de Patras, et le LSCE. Dans

le cadre de cette campagne, j'étais responsable de la mise en œuvre des mesures de COV par PTR-MS et GC-FID. Toutefois de nombreux incidents techniques successifs ont affecté les mesures. Ces incidents étaient principalement liés à la surcharge instrumentale de la station mais aussi à des conditions climatiques très défavorables (pluies, tempêtes) qui ont conduit à des coupures de courant quasi-quotidiennes. Ainsi malgré les efforts mis pour surmonter ces problèmes techniques, moins d'une semaine de données exploitables ont été collectées. Une contamination a été observée a posteriori sur les mesures PTR-MS. Les données ont par conséquent été invalidées et ne pourront pas être valorisées. Toutefois, cette campagne a servi comme première expérience du travail sur le terrain et a permis la prise en main des instruments analytiques dès le démarrage de la thèse.

[b] La campagne CANOPEE 2

Une deuxième campagne CANOPEE a eu lieu en mai-juin 2014 à l'Observatoire de Haute Provence. L'objectif principal de cette campagne porte sur l'étude de la réactivité atmosphérique totale avec les radicaux hydroxyles basée sur la Méthode Comparative de Réactivité (CRM) (Dolgorouky et al., 2012; Sinha et al., 2008a).

Ma contribution a portée sur la mesure du formaldéhyde par la méthode de Hantzsch.

L'instrument AL-4021 du Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE) de Gernoble a été mis en œuvre selon le mode opératoire décrit en détail dans Preunkert et al.,(2013).

Le retour d'expérience après la campagne CANOPEE 1 ainsi que l'expertise de l'équipe du LGGE dans la mesure du formaldéhyde a motivé notre choix de suivre un protocole expérimental optimisé.

Une des améliorations porte sur la préparation de la solution de piégeage et du réactif de Hantzsch. Avec la mise en disposition d'un laboratoire de chimie dans les locaux à l'OHP, les conditions ont été plus favorables qu'au Cap Corse pour la préparation de solutions de haute pureté. Après préparation, les solutions ont été conservées également pendant 12 heures au réfrigérateur pour une meilleure stabilité du signal. Enfin, les deux solutions ont été dégazées avec de l'hélium pendant 20 minutes avant utilisation afin d'éviter la formation de bulles pouvant mener à une instabilité du signal.

Compte tenu de la faible dérive du signal de l'étalon interne (Preunkert et al., 2013), les calibrations liquides ont été effectuées cette fois uniquement à la mise en route de l'instrument et avant l'arrêt des mesures. Elles ont ainsi permis de calibrer le standard interne gazeux de formaldéhyde. Ce dernier a été utilisé pour les calibrations de routine.

Le système de mesure a été également automatisé. Ainsi, les mesures de « zéro » ont été effectuées à une fréquence de 3 heures et ce, pour une durée de 25 minutes. Les calibrations ont été effectuées toutes les 12 heures, également pour une durée de 25 min. Afin de corriger les variations des mesures « zéro » et « standard », une interpolation linéaire a été effectuée afin de déterminer les niveaux de formaldéhyde.

Les limites de détection ont été calculées comme deux fois l'écart type de la mesure « zéro » et ont sont estimées à 50 pptv.

Les données de formaldéhyde seront présentées dans le Chapitre 5 de ce manuscrit.

4. OUTILS NUMERIQUES

4.1. Outils pour l'analyse descriptive des données

Afin de caractériser les COV à travers le grand nombre de données générées par leur mesure continue, et souvent à haute résolution temporelle, pendant les campagnes de mesures, diverses méthodes mathématiques sont utilisées et sont décrites ci-après.

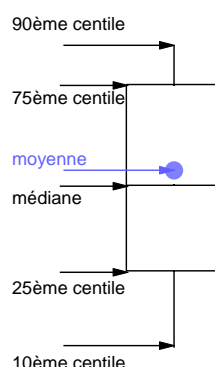
Le graphisme a été effectué en utilisant le logiciel Igor Pro (Wavewetrics Inc., Portland, OR, Etats-Unis).

Le logiciel xlstat demo (Addinsoft, France) a été utilisé pour les calculs statistiques d'Analyse Factorielle et Régression Multiple.

4.1.1. Analyse statistiques uni-variée : les boîtes à moustaches

Les analyses statistiques uni-variées mettent en jeu une seule variable explicite et permettent de la décrire par des paramètres de position (moyenne, médiane, percentiles, minimum etc.)

Pour la représentation graphique de différentes variables statistiques quantitatives des séries chronologiques, les boîtes à moustaches sont utilisées. La boîte à moustache se représente sous la forme d'un rectangle représentant les valeurs comprises entre le 25^{ème} et le 75^{ème} percentile d'un jeu de données. Les valeurs médianes sont indiquées par la barre horizontale dans chaque boîte et la moyenne par le marqueur rond. Les extrémités des moustaches (barres verticales) représentent les niveaux du 10^{ème} et du 90^{ème} percentile.



Dans le cadre de cette thèse, cette représentation statistique sera souvent utilisée. Elle sera notamment utilisée pour la visualisation des profils diurnes moyens afin de mettre en évidence les variations de concentration de l'espèce considérée en fonction de l'heure.

4.1.2. Analyse statistique multivariée

[a] Régression linéaire simple et multiple

En statistique, les analyses multivariées ont pour caractéristique de s'intéresser à la distribution conjointe de plusieurs variables.

L'analyse de régression linéaire simple est un outil qui permet d'étudier la relation mathématique existant entre deux variables, une variable explicative (X) et une variable à expliquer (Y) selon la relation suivante :

$Y = \beta_0 + \beta_1 X$, où β_0 est l'ordonnée à l'origine et β_1 la pente de régression.

Le coefficient de détermination (R^2) permet de juger la qualité de la régression linéaire. D'une valeur comprise entre 0 et 1, il mesure l'adéquation entre le modèle et les données observées. Ainsi, pour un R^2 grand, les variables sont fortement corrélées et pour un R^2 petit elles ne le sont pas.

Afin de définir le degré de corrélation entre deux variables, le référentiel suivant a été déterminé pour la suite de cette thèse. Deux variables sont considérées comme :

- fortement corrélées pour $R^2 \geq 0.60$
- modérément corrélées pour $0.30 \leq R^2 < 0.60$
- non corrélées pour $R^2 < 0.30$

Dans le cadre de ce travail de thèse, les régressions linéaires seront souvent utilisées pour représenter la corrélation d'un composé mesuré par rapport à un autre. Elles permettront par exemple de mettre en évidence des sources de production communes à ces deux composés.

Afin de visualiser l'ensemble des régressions linéaires simples entre plusieurs variables; elles seront présentées sous forme de matrice graphique, de la manière suivante (FIGURE 2.34) :

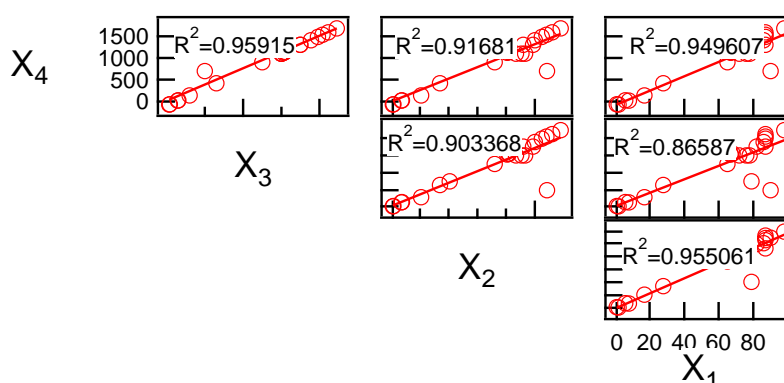


FIGURE 2.34 Matrice graphique représentant l'ensemble des corrélations possibles entre quatre variables X_i

La régression linéaire multiple modélise la relation mathématique existant entre une variable dépendante quantitative à expliquer (Y) et la combinaison de n variables quantitatives explicatives X_i de la manière suivante :

$Y = \alpha_0 + \alpha_1 X_1 + \alpha_2 X_2 + \dots + \alpha_n X_n + e$, où α_0 est l'ordonnée à l'origine, α_i les coefficients de régression partiels et e , l'erreur du modèle.

Elle permet ainsi d'estimer la contribution relative de deux ou plusieurs variables explicatives sur la variation d'une variable à expliquer. A titre d'exemple, si Y représente la concentration d'une espèce biogénique, les variables explicatives peuvent représenter des paramètres météorologiques et ainsi évaluer leur influence sur les niveaux des concentrations de l'espèce considérée.

L'utilisation de la régression multiple doit toutefois s'accompagner de plusieurs précautions. La variable à expliquer Y doit être dépendante de chacune des variables explicatives X_i . Par ailleurs, les variables explicatives doivent être indépendantes entre-elles.

Plusieurs indicateurs permettent d'apprécier la qualité de la régression. Par exemple, le coefficient de détermination multiple R^2 ajusté, calcule le pourcentage de variation de la variable à expliquer dû aux variables explicatives. Le R^2 ajusté est une correction du R^2 qui permet de prendre en compte le nombre de variables utilisées dans le modèle. Ainsi un R^2 ajusté de 0,30 signifie que les variables indépendantes ne contribuent qu'à 30% de la variation de la variable à expliquer ce qui indique que la qualité du modèle obtenu est relativement faible. Le test de F (ou test de Fisher) permet quant à lui d'estimer la qualité de l'ajustement dans la population. La probabilité de l'hypothèse nulle (que les variables indépendantes n'aient aucun effet sur la variable dépendante dans la population) est donnée par la table de Fisher. Une probabilité associée au F de 0.0005, signifie que l'on prend un risque de se tromper de moins de 0.05% en concluant que les variables explicatives apportent une quantité d'information significative au modèle. Pour résumer ces indicateurs de qualité de la régression multiple, un modèle valable présente un R^2 proche de 1, et une probabilité de Fisher proche de 0.

Dans le cadre de cette thèse, l'outil de régression multiple a été utilisé afin d'évaluer statistiquement le poids des différentes sources (anthropique versus biogénique) à la formation de composés mesurés dans l'atmosphère. Les résultats de cette régression multiple sont discutés dans le Chapitre 4.

[b] Analyse Factorielle

L'analyse factorielle est une méthode mathématique, couramment utilisée, permettant de réduire un système complexe de corrélations dans un plus petit nombre de dimensions. L'analyse factorielle (AF) recherche une solution à la covariance entre les variables mesurées. Elle permet d'expliquer la variance commune à au moins deux variables et présume que chaque variable possède une variance supplémentaire unique représentant son apport propre.

L'analyse factorielle est une méthode très utilisée qui peut être utilisée pour relier les teneurs ambiantes de COV à leurs sources ou précurseurs (Spaulding et al., 2001). Elle a été utilisée dans le cadre de l'analyse des données issues de la campagne ChArMEx SOP afin de relier les COV oxygénés à des précurseurs biogéniques et/ou anthropiques. La méthode d'extraction de vraisemblance maximale ou « maximum likelihood » a été utilisée afin que la probabilité que la matrice des corrélations reflète une distribution dans la population soit maximale. Afin de mieux interpréter les facteurs résultants, une rotation VARIMAX des axes factoriels a été effectuée. Cette rotation orthogonale permet d'obtenir ainsi une structure plus facile à analyser car le nombre de variables indépendantes corrélées avec un axe factoriel est maximisé.

CHAPITRE 3

ETUDE DES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS BIOGENIQUES DANS UNE FORET DE *QUERCUS* *PUBESCENS*



Photographie de l'Observatoire de Haute-Provence.

Le chapitre suivant rassemble les résultats de la campagne intensive CANOPEE qui a eu lieu sur la plateforme expérimentale de l'O3HP (Oak Observatory at OHP) dans une forêt de chêne pubescent. Dans un premier temps les objectifs et l'organisation de cette campagne sont décrits. Par la suite, les résultats des mesures de COV à l'échelle de la branche des végétaux sont exposés. Enfin, l'analyse plus approfondie des mesures de concentrations et flux de COV à l'échelle de la canopée est présentée.

Chapitre 3	117
1. Présentation du projet CANOPEE	119
1.1. Objectifs	119
1.2. Organisation de la campagne CANOPEE 1	119
2. Mesure des COVB à l'échelle de la branche	120
3. Concentrations et flux d'isoprène et de COV oxygénés	122
4. Conclusions et Nouveaux axes de recherches	148

1. Présentation du projet CANOPEE

1.1. Objectifs

La biosphère terrestre est une composante *clé* des interactions entre la surface du globe et l'atmosphère. Source dominante de composés organiques volatils, les écosystèmes sont impliqués à la fois dans des réactions en phase gazeuse et particulaire, comme par exemple le cycle de l'ozone ou la formation d'aérosols organiques secondaires. La végétation est également un puit pour de nombreux composés qui sont détruits par dépôt à la surface des feuilles ou par des réactions d'oxydation se déroulant au sein même de la canopée. Ces processus intra-canopée sont d'une grande importance quant à la détermination du flux net des composés dans l'atmosphère mais ne sont généralement pas considérés dans les modèles globaux de végétation et de chimie-transport.

Cette étude s'inscrit dans la problématique du programme CANOPEE (ANR-JCJC 2011-2014, coordinatrice J.Lathière) qui a pour objectif de comprendre et de quantifier le rôle des processus intra-canopée dans les échanges de composés organiques volatils entre la surface et l'atmosphère. La réalisation de ces objectifs s'appuie sur une campagne de mesures intensive dans une forêt de chêne pubescent à l'Observatoire de Haute-Provence. Le projet CANOPEE repose sur une approche transversale permettant de prendre en compte des aspects liés à la dynamique, la chimie et l'écologie. Son originalité repose sur la combinaison des activités de mesure et de modélisation, avec des mesures allant de l'échelle de la branche à l'échelle de la canopée, pour la détermination des caractéristiques structurales, chimiques et écologiques de la forêt.

1.2. Organisation de la campagne CANOPEE 1

La campagne intensive CANOPEE, s'est déroulée du 16 mai au 20 juin 2012 et s'est organisée selon trois axes de travail :

- la détermination de la structure verticale de la canopée (mesures LIDAR aéroportées)
- l'étude de la sensibilité des taux d'émission d'isoprène par le chêne pubescent aux conditions environnementales et à la structure de la canopée (mesures en chambres dynamiques d'enfermement à plusieurs hauteurs de la forêt)
- la détermination de la composition atmosphérique à l'intérieur et au-dessus de la canopée (mesures on-line par PTR-MS et GC-FID) et la quantification des flux d'émissions ou de dépôt des composés organiques volatils (méthode de « disjunct Eddy Covariance »).

Mon travail de thèse avait pour objectif de répondre au dernier volet. J'ai également participé au développement du volet 2 par la mise en œuvre du PTR-MS pour les mesures des flux d'émission à l'échelle de la branche. C'est pourquoi une description de ma contribution à cet axe de travail est présentée ci-après, avant les résultats du troisième volet présentés sous forme d'article.

2. Mesure des COVB à l'échelle de la branche

Dans le cadre des travaux de thèse d'Anne-Cyrielle Génard (IMEP, Université de Provence, financement ADEME-PACA), le suivi *in situ* des taux d'émission d'isoprène a été réalisé pour des branches de chênes blancs situées à différentes hauteurs de la canopée de l'OHP. Ce suivi a été réalisé sur une durée de deux semaines, à l'aide de chambres dynamiques d'échantillonnage (FIGURE 3.1) et les échantillons collectés ont été mesurés à posteriori par GC-MS pour la quantification de l'isoprène.

Dans l'objectif de renseigner les taux d'émission du chêne pubescent ainsi que de l'érable de Montpellier pour un plus grand nombre de COV, l'analyseur PTR-MS du LSCE a également été déployé durant deux cycles diurnes complets. Le PTR-MS a échantillonné alternativement par séquence de quinze minutes, l'air entrant (c'est-à-dire l'air ambiant) puis sortant des chambres dynamiques. Plus d'information liées à la mise en œuvre et aux performances des mesures sont disponibles dans le Chapitre 2, section 3.1.9.



FIGURE 3.1 Chambre dynamique en Téflon® enfermant une branche de chêne blanc au sommet de la canopée.

Le suivi journalier des concentrations d'isoprène dans l'air sortant de la chambre enfermant une branche de chêne est représenté FIGURE 3.2. Les concentrations en sortie de chambre affichent des variations diurnes, typiques des composés biogéniques, dont les émissions varient en fonction de la température et de la lumière. Une variabilité similaire a également été observée pour les monoterpènes.

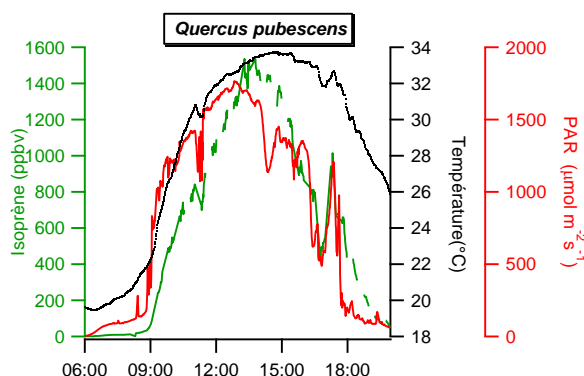


FIGURE 3.2 Concentrations en isoprène mesurées par PTR-MS en sortie d'une chambre dynamique enfermant une branche de chêne blanc. Lumière et rayonnement photosynthétique enregistrés à l'intérieur de la chambre.

D'autres COV, tels que le méthanol, l'acétone ou l'acétaldéhyde ont également affiché des concentrations significativement supérieures dans la chambre d'enfermement que dans l'air ambiant, ce qui indique qu'ils sont émis par le chêne pubescent (FIGURE 3.3). A titre d'exemple, les concentrations d'isoprène à l'intérieur de la chambre sont deux ordres de grandeurs supérieures aux concentrations de l'air extérieur, ce qui illustre le fort potentiel d'émission par le chêne pubescent.

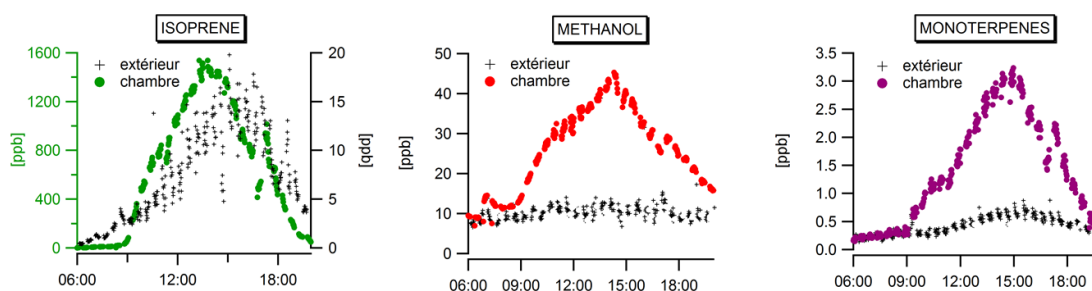


FIGURE 3.3 Concentrations en COVB mesurées par PTR-MS à l'intérieur et à l'extérieur d'une chambre enfermant une branche de chêne blanc. Expérience réalisée au 1 juin 2012.

A partir des différences de concentration dans l'air entrant puis sortant de la chambre dynamique, les taux d'émission des COV ont été calculés. Les contributions relatives de chacun des COV à la somme des taux d'émission sont représentées, pour le chêne pubescent ainsi que pour l'érable de Montpellier sur la FIGURE 3.4. Le chêne blanc se révèle être l'émetteur principal de la forêt, avec des taux d'émission moyens plus de 100 fois supérieurs à ceux de l'érable. L'isoprène représente plus de 98 % des COV émis par le chêne, avec des valeurs moyennes diurnes atteignant les $100 \mu\text{g C g}_{\text{matière sèche}}^{-1} \text{h}^{-1}$.

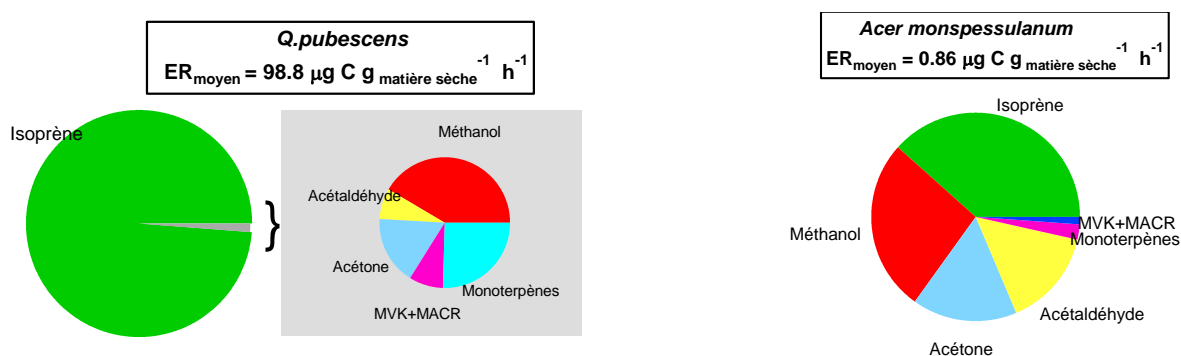


FIGURE 3.4 Taux d'émission (ER) diurnes relatifs des COVB mesurés pour le chêne pubescens et l'érable de Montpellier.

L'exploitation complète de ces résultats, c'est à dire le calcul des taux d'émissions rapportés à la biomasse émettrice, la relation des taux d'émission avec les paramètres météorologiques et le calcul des taux d'émissions normalisés pour le chêne blanc et l'érable de Montpellier, sont valorisés sous forme d'un article scientifique publié dans *Atmospheric Chemistry and Physics and Discussion* (Genard-Zielinski et al., 2014). Les objectifs principaux de cette étude ont été d'étudier la variabilité des taux d'émission d'isoprène entre différents arbres de la même espèce, et d'évaluer les performances de deux algorithmes d'émission distincts (G93 et MEGAN) à reproduire les variations diurnes des émissions.

3. Concentrations et flux d'isoprène et de COV oxygénés

Comme il a été présenté ci-dessus, le projet CANOPEE repose sur une approche multi-échelle, allant de l'échelle du végétal à l'échelle d'un écosystème entier. La détermination des taux d'émission à l'échelle de la branche a permis la meilleure compréhension des paramètres environnementaux et physiologiques de la plante qui régissent les émissions.

Dans un second temps, les mesures de concentrations et de flux d'émission ont été réalisées à l'échelle de la canopée dans le but de quantifier l'export des COVB hors canopée et d'étudier la chimie intra-canopée. Les mesures de flux par des méthodes micro-météorologiques permettent de relier le comportement global d'un écosystème à son environnement car elles intègrent les réponses des différentes couches de la canopée aux conditions environnementales.

Les collaborations avec l'INRA de Grignon et le Centre d'Ecologie et d'Hydrologie d'Edimbourg (CEH) ont été particulièrement précieuses pour la mise en place de la mesure de flux par la technique d'Eddy corrélation, ainsi que pour le traitement des données.

Les résultats des mesures de COVB à l'échelle de la canopée sont présentés sous la forme d'un article publié dans *Atmospheric Chemistry and Physics* 14, 1-18, 2014

Atmos. Chem. Phys., 14, 1–18, 2014
www.atmos-chem-phys.net/14/1/2014/
doi:10.5194/acp-14-1-2014
© Author(s) 2014. CC Attribution 3.0 License.



Atmospheric
Chemistry
and Physics
Open Access



Concentrations and fluxes of isoprene and oxygenated VOCs at a French Mediterranean oak forest

C. Kalogridis¹, V. Gros¹, R. Sarda-Estève¹, B. Langford², B. Loubet², B. Bonsang³, N. Bonnaire¹, E. Nemitz², A.-C. Genard⁴, C. Boissard¹, C. Fernandez⁴, E. Ormeño⁴, D. Baisnée¹, I. Reiter⁵, and J. Lathière¹

¹Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE-IPSL), Unité Mixte CEA-CNRS-UVSQ (Commissariat à l'Energie Atomique, Centre National de la Recherche Scientifique, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines), 91198 Gif-sur-Yvette, France

²Centre for Ecology & Hydrology (CEH), Bush Estate, Penicuik, EH26 0QB, UK

³Environnement et Grandes Cultures, INRA, UMR EGC, Thiverval-Grignon, France

⁴Institut Méditerranéen d'Ecologie et Paléocologie IMEP, 13397 Marseille, France

⁵Aix-Marseille Université, CNRS, ECCOREV FR 3098, Europôle de l'Arbois, 13545 Aix-en-Provence, France

Correspondence to: V. Gros (valerie.gros@lsce.ipsl.fr)

Received: 10 December 2013 – Published in Atmos. Chem. Phys. Discuss.: 13 January 2014

Revised: 5 August 2014 – Accepted: 17 August 2014 – Published:

Abstract. The CANOPEE project aims to better understand the biosphere–atmosphere exchanges of biogenic volatile organic compounds (BVOCs) in the case of Mediterranean ecosystems and the impact of in-canopy processes on the atmospheric chemical composition above the canopy. Based on an intensive field campaign, the objective of our work was to determine the chemical composition of the air inside a canopy as well as the net fluxes of reactive species between the canopy and the boundary layer. Measurements were carried out during spring 2012 at the field site of the Oak Observatory of the Observatoire de Haute Provence (O₃HP) located in the southeast of France. The site is a forest ecosystem dominated by downy oak, *Quercus pubescens* Willd., a typical Mediterranean species which features large isoprene emission rates. Mixing ratios of isoprene, its degradation products methylvinylketone (MVK) and methacrolein (MACR) and several other oxygenated VOC (O_xVOC) were measured above the canopy using an online proton transfer reaction mass spectrometer (PTR-MS), and fluxes were calculated by the disjunct eddy covariance approach. The O₃HP site was found to be a very significant source of isoprene emissions, with daily maximum ambient concentrations ranging between 2–16 ppbv inside and 2–5 ppbv just above the top of the forest canopy. Significant isoprene fluxes were observed only during daytime, following diurnal cycles with midday net emission fluxes from the canopy rang-

ing between 2.0 and 9.7 mg m⁻² h⁻¹. Net isoprene normalized flux (at 30 °C, 1000 μmol quanta m⁻² s⁻¹) was estimated at 7.4 mg m⁻² h⁻¹. Evidence of direct emission of methanol was also found exhibiting maximum daytime fluxes ranging between 0.2 and 0.6 mg m⁻² h⁻¹, whereas flux values for monoterpenes and others O_xVOC such as acetone and acetaldehyde were below the detection limit.

The MVK+MACR-to-isoprene ratio provided useful information on the oxidation of isoprene, and is in agreement with recent findings proposing weak production yields of MVK and MACR, in remote forest regions where the NO_x concentrations are low. In-canopy chemical oxidation of isoprene was found to be weak and did not seem to have a significant impact on isoprene concentrations and fluxes above the canopy.

1 Introduction

Volatile organic compounds (VOCs) are emitted into the atmosphere from natural sources (biogenic emissions) as well as from anthropogenic sources. Biogenic VOCs (BVOCs) constitute approximately 90 % of global VOC emissions (Guenther et al., 1995). These emissions are characterized by a strong chemical diversity with more than a thousand BVOCs identified as emitted by plants. However, only a few

Published by Copernicus Publications on behalf of the European Geosciences Union.

Concentrations and fluxes of isoprene and oxygenated VOCs at a French Mediterranean oak forest

C. Kalogridis¹, V. Gros¹, R. Sarda-Esteve¹, B. Langford², B. Loubet³, B. Bonsang¹, N. Bonnaire¹, E. Nemitz², A-C. Genard⁴, C. Boissard¹, C. Fernandez⁴, E. Ormeño⁴, D. Baisnée¹, I. Reiter⁵ and J. Lathière¹

[1]{Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE-IPSL), Unité Mixte CEA-CNRS-UVSQ (Commissariat à l'Energie Atomique, Centre National de la Recherche Scientifique, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines), F-91198 Gif-sur-Yvette, France.}

[2]{Centre for Ecology & Hydrology (CEH), Bush Estate, Penicuik, EH26 0QB, UK}

[3]{Environnement et Grandes Cultures, INRA, UMR EGC, Thiverval-Grignon, France}

[4]{Institut Méditerranéen d'Ecologie et Paléocéologie IMEP, 13397 Marseille, France}

[5]{Aix-Marseille Université, CNRS, ECCOREV FR 3098, Europôle de l'Arbois, 13545 Aix-en-Provence, France}

Correspondence to: V. Gros (valerie.gros@lsce.ipsl.fr)

Abstract

The CANOPEE project aims to better understand the biosphere-atmosphere exchanges of biogenic volatile organic compounds (BVOC) in the case of Mediterranean ecosystems and the impact of in-canopy processes on the atmospheric chemical composition above the canopy. Based on an intensive field campaign, the objective of our work was to determine the chemical composition of the air inside a canopy as well as the net fluxes of reactive species between the canopy and the boundary layer. Measurements were carried out during spring 2012 at the field site of the Oak Observatory of the Observatoire de Haute Provence (O₃HP) located in the southeast of France. The site is a forest ecosystem dominated by downy oak, *Quercus pubescens* Willd., a typical Mediterranean species which features large isoprene emission rates. Mixing ratios of isoprene, its degradation products methylvinylketone (MVK) and methacrolein (MACR) and several other oxygenated VOC (OxVOC) were measured above the canopy using an online proton transfer reaction mass spectrometer (PTR-MS), and fluxes were calculated by the disjunct eddy covariance approach. The O₃HP site was found to be a very significant source of isoprene emissions, with daily maximum ambient concentrations ranging between 2-16 ppbv inside and 2-5 ppbv just above the top of the forest canopy. Significant isoprene fluxes were observed only during daytime, following diurnal cycles with midday net emission fluxes from the canopy ranging between 2.0-9.7 mg m⁻² h⁻¹. Net isoprene normalised flux (at 30 °C, 1000 µmol quanta m⁻² s⁻¹) was estimated at 7.4 mg m⁻² h⁻¹. Evidence of direct emission of methanol was also found exhibiting maximum daytime fluxes ranging between 0.2-

0.6 mg m⁻² h⁻¹, whereas flux values for monoterpenes and others OxVOC such as acetone and acetaldehyde were below the detection limit.

The MVK+MACR-to-isoprene ratio provided useful information on the oxidation of isoprene, and is in agreement with recent findings proposing weak production yields of MVK and MACR, in remote forest regions where the NO_x concentrations are low. In-canopy chemical oxidation of isoprene was found to be weak and did not seem to have a significant impact on isoprene concentrations and fluxes above the canopy.

1. Introduction

Volatile organic compounds (VOCs) are emitted into the atmosphere from natural sources (biogenic emissions) as well as from anthropogenic sources. Biogenic VOCs (BVOCs) constitute approximately 90% of global VOC emissions (Guenther et al., 1995). These emissions are characterized by a strong chemical diversity with more than a thousand BVOCs identified as emitted by plants. However, only a few of them contribute significantly to the global BVOC fluxes into the atmosphere (Laothawornkitkul et al., 2009). Isoprene (C_5H_8) is the most abundant BVOC in the Earth system, accounting for about half of all natural VOCs emitted at about 10^{15} g(C) year⁻¹ (Guenther et al., 2012b). Monoterpenes, sesquiterpenes but also oxygenated compounds, such as methanol, acetone and acetaldehyde may also be important regarding atmospheric chemical processes (Guenther et al., 1995; Kesselmeier et al., 1998; Kesselmeier J. and Staudt M., 1998; Fuentes et al., 2000; Park et al., 2013). Despite their relatively low atmospheric concentrations BVOCs are key components of tropospheric chemistry. Due to their high reactivity, they are rapidly oxidated by agents such as the OH radicals, thus significantly influencing the oxidizing capacity of the atmosphere and thereby impacting the residence time of air pollutants and the most reactive greenhouse gases such as methane (Wuebbles et al., 1989; Chiemchaisri et al., 2001). BVOCs also play a key role in the tropospheric ozone cycle. In the presence of sufficiently high NO_x concentrations and light, BVOC emissions may be important precursors of regional-scale O₃ (Trainer et al., 1987; Jacob and Wofsy, 1988; Chameides et al., 1988; Lee et al., 2006; Curci et al., 2010). As BVOC emissions increase with ambient light and temperature, the expected progression of climate change may impact BVOC emissions and contribute to regional O₃ changes, but several processes still need to be better understood. BVOCs not only influence gas phase atmospheric chemistry; several studies have demonstrated that the oxidation of monoterpenes, sesquiterpenes, and, to a lesser extent, of isoprene, contributes to the formation of secondary organic aerosols (SOA) in the troposphere (Griffin et al., 1999; Claeys et al., 2004). The contribution estimate of BVOCs to SOA formation is still rather uncertain: (Andreae and Crutzen, 1997) calculated this contribution to be in the range of 30-270 Tg yr⁻¹ whereas more recently Tsigaridis and Kanakidou (2003) estimated a smaller range of 2.5-44.5 Tg yr⁻¹.

In the Mediterranean region, the emissions and reactivity of BVOCs are enhanced due to high temperatures and sunny conditions and therefore are of particular interest for the production of SOA and O₃. A modelling study performed by Curci et al. (2010) predicts that, during summer in the Mediterranean region, BVOC emissions may be responsible for an increase of daily O₃ maxima by 5 ppbv, whereas Richards et al. (2013) estimated that a 20% cut in local BVOC emissions would lead to an average reduction of only 0.96 ppbv of O₃ over the Mediterranean.

To evaluate the contribution of VOCs emitted by vegetation in the Mediterranean area to O₃ and SOA formation, a first step is to have accurate information on the amount of BVOCs released into the atmosphere. In this objective, we need to improve our knowledge regarding interactions between the terrestrial biosphere and the atmosphere. These interactions are still poorly understood and quantified. Several experimental studies demonstrated that a potential loss of BVOCs through chemical reactions and deposition inside the canopy could reduce the net fluxes into the atmosphere (Ciccioli et al., 1999). The loss of isoprene for example, within the canopy, could reach up to 40% (Makar et al., 1999a). A few studies have also used Lagrangian-based stochastic model to explore the effect of chemical degradation of BVOCs inside the canopy (Strong et al., 2004; Rinne et al., 2012). Based on the Lagrangian approach along with measurements of oxidants on a Scots pine site, (Rinne et al., 2012) suggested that in canopy-chemical degradation was negligible for isoprene but had a major effect on fluxes of most reactive species such as β -caryophyllene. Yet, those intra-canopy reactions are generally not

considered in global vegetation or chemistry-transport models (Ciccioli et al., 1999; Makar et al., 1999; Fuentes et al., 2000; Forkel et al., 2006). Therefore, there is a need for more experimental data and analysis to quantify the impact of intra-canopy processes, together with a modelling approach in order to evaluate the related error in the estimates of net BVOC fluxes to the Mediterranean atmosphere.

A few studies have determined biogenic net emissions from Mediterranean ecosystems (Seufert et al., 1997; Ciccioli et al., 1999; Darmais et al., 2000; Davison et al., 2009a). During the first BEMA experiment (Biogenic Emissions in the Mediterranean Area 1994) several field campaigns were carried out at the Castelporziano site located on the Mediterranean coast near Rome, with one of the aims being to study BVOC emission fluxes above various Mediterranean species (Velentini et al., 1997a). Emissions from orange plantations have also been studied in Spain within the framework of the second BEMA project 1997, and have shown an important loss of very reactive compounds such as sesquiterpenes due to within-canopy removal (Ciccioli et al., 1999) contrary to the low chemical destruction on the less reactive monoterpenes (Darmais et al., 2000).

Among the different tree species that characterize Mediterranean ecosystems, *Quercus pubescens* Willd. is of particular interest because of its large spatial coverage (most important tree species covering 20% of the vegetated surface, i.e 260 000 ha, in the Provence-Alpes-Côte d'Azur region) and high isoprene emission potential. Keenan et al. (2009) estimated that the contribution of *Q. pubescens* to the total European isoprene emissions budget exceeded 15% for the 1960–1990 periods. Only a very limited number of BVOC flux measurements were performed on a *Q. pubescens* ecosystem. Simon et al. (2005) measured fluxes during one day using an aerodynamic gradient method in the forest of Montmeyan, while Baghi et al. (2012) used the disjunct eddy covariance method at the Observatoire de Haute Provence, both studies focusing exclusively on isoprene.

The originality of the CANOPEE ANR-JCJC project is to combine field experiments (branch-scale to canopy-scale measurements), targeting a large variety of BVOCs over a *Q. pubescens* forest, with modelling. Experimental data and observations collected during the intensive field campaigns will eventually be used in a one-dimensional canopy-chemistry model CACHE (Forkel et al., 2006) and a regional chemistry-transport model, CHIMERE (Schmidt et al., 2001; Szopa et al., 2009). Through these models, both, the in-canopy processes and the role of local forested areas on the atmospheric chemical composition are studied for the Mediterranean region.

Our work consisted in measuring ambient BVOCs inside and above the O₃HP canopy during an intensive campaign (June 2012). The objectives of this work were (1) to identify and quantify the VOC species locally emitted at the Observatoire de Haute Provence, (2) describe the temporal variation of their mixing ratios, (3) assess net fluxes of BVOC from the canopy to the boundary layer and (4) to discuss the isoprene fluxes and isoprene potential loss due to in-canopy oxidation.

2. Methodology

2.1. Site description and general strategy

The Observatoire de Haute Provence is an astronomical observatory located in south-eastern France (5° 42' 44" E, +43° 55' 54" N) on a plateau at a height of about 650 m. The Oak Observatory at the Observatoire de Haute Provence (O₃HP, <https://o3hp.obs-hp.fr>) is an experimental station dedicated to the observation of a deciduous oak ecosystem in relation to climate change. The site, is dominated by downy oak (*Q pubescens* Willd) and Montpellier maple (*Acer monspessulanum* L.) representing 75% and 25% respectively, of the foliar biomass of the overstory tree species. The trees are about 70 years old and of an average height of 5 m. Understory vegetation is dominated by European smokebush (*Cotinus coggyria* Scop.) and many thermophilic and xerophilic herbaceous and grass species. The average single-sided leaf area index (LAI) measured (LAI-2000, Li-Cor, Lincoln, NE, USA) in August 2010 is 2.4. Flux footprint, i.e the area of cumulative contribution to flux, was computed (online at <http://www.footprint.kljun.net/>) based on stability conditions, measurement height and roughness length (Kljun et al. 2004). Ninety percent of the along wind footprint was calculated to include an area of 60 m for low turbulence conditions ($u^* = 0.2 \text{ m s}^{-1}$ and standard deviation of vertical velocity fluctuations, $\sigma_w = 0.5 \text{ m s}^{-1}$) and 120 m for higher turbulence conditions ($u^* = 1.2 \text{ m s}^{-1}$, $\sigma_w = 1.4 \text{ m s}^{-1}$).

The climate is Sub-Mediterranean with warm-to-hot, dry summers and mild-to-cool, wet winters. During the field campaign the daily maximum temperatures typically ranged between 18 and 30 °C.

Monthly diurnal isoprene samplings have been conducted at the O₃HP over an 11-month period in order to characterize seasonal variations of ambient air concentration. During an intensive field campaign from 4th to 16th June 2012, measurements of BVOC, NO_x and ozone concentrations, as well as flux measurements of individual VOC species, were performed. In addition to atmospheric measurements, BVOCs emission rates at the branch scale were measured using dedicated chambers, and are described in the companion paper (Genard et al., 2014).

2.2. Monthly isoprene sampling on cartridges and GC-MS analysis

Prior to the intensive field campaign, the seasonal variation of isoprene was followed inside the canopy. Air samples were collected on a monthly basis between May 2011 and December 2011 and from April 2012 to June 2012. Air was collected onto cartridges using an autosampler (SASS, TERA Environnement, Croles, France). Commercially packed cartridges consisted of stainless-steel tubes filled with Tenax TA adsorbents. For a single sequence, twelve cartridges collected a volume of 700 mL of air during 2 h. The air entering the cartridge was filtered in order to eliminate any particulate matter. Each sampling tube was kept refrigerated at 4°C and analysed at the laboratory within a month. The GC-MS analysis system consisted of an automatic desorption system (ATD 300, TurboMatrix, Perkin Elmer), coupled to a GC (Varian Model 3800, Varian Inc., USA) linked to an Ion trap mass spectrometer from the same company. Blank cartridges were analysed every 3 or 5 samples and showed no significant levels of isoprene. An external multi-point calibration was performed by doping the adsorbent tubes with a VOC standard (National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, UK). The quantification limit was less than 140 pptv.

2.3. Ambient air sampling system during the intensive field campaign

Ambient air sampling was conducted at two different heights: 2 m above ground level (a.g.l.) inside the canopy, and above the top of the canopy at about 10 m. Both sampling inlets were slightly heated to about 1°C above ambient temperature with a thermocouple type K in order to prevent water condensation. The lines were protected from radiation and attached to a pump-up mast, situated at 30 m from the van where all instruments were housed.

At 2 m a.g.l., air was pulled through a 35 m Teflon line (PFA, $\frac{1}{2}$ " outside diameter 'OD' and $\frac{3}{8}$ " inner diameter 'ID') at about 40 L/min. Side flows were taken from a manifold at the end of the main line through thinner Teflon lines (PFA, $\frac{1}{4}$ " OD, $\frac{5}{32}$ " ID) and sub-sampled by a range of gas analysers (GC-FID, NO_x and ozone analysers).

At 10 m a.g.l., air was pulled through a 45 m Teflon line (PTFE, $\frac{1}{2}$ " OD, $\frac{3}{8}$ " ID) at a higher flow ($\sim 64 \text{ L min}^{-1}$) in order to maintain the turbulent flow (Reynolds number = 9440) needed to minimize signal attenuation. A proton transfer reaction mass spectrometer (PTR-MS) and a CO₂/H₂O analyser (IRGA LI-7500, Li-Cor, Lincoln, NE, USA) sub-sampled continuously at a flow rate of 80 mL min^{-1} and 5 L min^{-1} respectively. The displacement between the inlet and the sonic anemometer (HS-50 Hz, Gill Instruments Ltd., Hampshire, UK) was about 20 cm horizontally and 5 cm vertically. The representation of the tilt angle of the sonic anemometer as a function of wind speed showed no significant disturbance from the air motion within the detection region of the anemometer.

2.4. BVOC measurement using proton transfer reaction mass spectrometer

2.4.1. PTR-MS Operation

Concentrations and fluxes of VOCs above the canopy were processed in the real time with a PTR-MS (serial number: 10-HS02 079, 2010, Ionicon Analytik, Innsbruck Austria), a technique which has been described in recent reviews (de Gouw and Warneke, 2006) Blake et al., 2009) and references therein. Briefly, the PTR-MS used was a high sensitivity Ionicon model. We operated the drift tube at 2.2 mbar pressure, 60 °C temperature and 600 V voltage, to achieve an E/N ratio of approximately 132 Td (E : electric field strength [V cm^{-1}], N : buffer gas number density [molecule cm^{-3}]; $1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V cm}^2$). The primary H₃O⁺ ion count assessed at m/z 21 ranged between 0.9×10^7 - 1.9×10^7 cps with a typically < 5% contribution from the monitored first water cluster at m/z 37 and < 4% contribution from the oxygen O₂⁺ at m/z 32.

A first series of measurements in scan mode enabled us to browse a wide range of masses (m/z 21- m/z 206) and to set the PTR-MS measurement procedure for the rest of the field campaign. Above m/z 93, the only significant signal observed was at m/z 137.

The PTR-MS measurement procedure consisted of an hour-long sequence. In order to provide both flux data and information on the full VOC composition, the PTR-MS was automatically set to run continuously in 2 different modes: twice 25 min in flux mode and twice 5 min in scan mode during each hour. During the flux mode, 8 protonated target masses (m/z 33, 45, 59, 61, 69, 71, 87 and 137) were measured successively with a dwell time of 500 ms per mass, while the primary ion count (m/z 21), the first water cluster ion count (m/z 37) and the photon "dark counts" (m/z 25) were all measured with a dwell time of 200 ms. This resulted in a total cycle time of 4.6 s and a total of $n \approx 326$ recorded values per 25-min flux period. The remaining 10 min

of each hour were used to obtain basic concentration information across the mass spectrum (5 min), and to monitor the instrument background (5 min). The PTR-MS background for each mass was monitored by sampling zero air (Ionimed's GCU zero air generator) and was subtracted during post processing. As each scan mode was set to 5 min and to a dwell time of 500 ms, the mass range was limited to m/z 21–93, in order to have at least 5 data points for each mass per cycle.

PTR-MS data were stored alongside those from the sonic anemometer, using a custom logging program written in LabVIEW (National Instruments, Austin, Texas, USA) as previously implemented by Langford et al., (2009).

2.4.2. Calibration and volume mixing ratios (VMR) calculations

The PTR-MS was calibrated on the first and the last days of the field campaign using a Gas Calibration Unit (GCU, Ionimed Analytik GbmH, Innsbruck, Austria), a dynamic gas dilution system that provides defined and controllable concentrations of different VOC using VOC-free air produced from ambient air with the GCU catalyst (Singer et al., 2007). The commercial internal gas canister provided by Ionimed contained a mixture of 17 VOCs. The species used for the calibration were methanol (contributing to m/z 33), acetaldehyde (m/z 45), acetone (m/z 59), isoprene (m/z 69), crotonaldehyde (m/z 71), 2-butanone (m/z 73), benzene (m/z 79) toluene (m/z 93) and α -pinene (m/z 137). The VOC concentrations in the standard gas were diluted (8 dilution steps) from an initial mixing ratio of 1 ppmv to a mixing ratio of 20 ppbv. Calibration coefficients, also called normalized sensitivities (S_{norm}) were calculated for each atomic mass unit (amu, m/z) using the approach of Taipale et al. (2008). As methylvinylketone (MVK) and methacrolein (MACR) were not included in the gas standard, we used the sensitivity of their structural isomer crotonaldehyde. The sensitivity of α -pinene was used for the sum of total monoterpenes. Sum of monoterpenes have been commonly quantified based on both molecular ion (m/z 137) and fragment ions (m/z 81). In this study, total monoterpenes were only calibrated against m/z 137. As considerable monoterpene fragmentation is expected for an E/N ratio of 132 Td, the abundance of the molecular ion (m/z 137) is expected to decline in favor of the fragment ions (dominant at m/z 81). Also, as fragmentation patterns are dependent on the different monoterpenes species present, the sensitivity of m/z 137 can slightly change if the monoterpenes composition is variable (Misztal et al. 2013). Nevertheless, additional measurements performed with cartridges have shown that α -pinene was the dominant terpene ($80\pm13\%$) and therefore calculated sensitivity of total monoterpene from m/z 137 is justified (see supplement).

The differences in sensitivities from the two PTR-MS calibrations were below 5% for the compounds most discussed in the paper (methanol, acetaldehyde, acetone, isoprene and MVK +MACR). Higher differences of 9.36%, 12.51% and 20.19% were observed for benzene, toluene and monoterpenes respectively.

The mean values of normalized sensitivities determined from both gas calibration are given in Table 1, together with the detection limits, calculated as two times the standard deviation of the normalized background counts when measuring from the catalytically converted 'zero' air. For methanol, instrument background counts were generally high and therefore the ambient measurement signal was relatively high as well. However, all data points for methanol, and also acetone exceeded the detection limit. Approximately 9% of m/z 45, 15% of m/z 71, 20% of m/z 73 and m/z 75 and 35% of m/z 61 data points were below the detection limits, usually found at night or just before sunrise. As the background counts of m/z 137 was not measured in the scan mode,

they were derived from the calibrations, when the instrument was zeroed with catalytically converted air. The dwell time on each mass was 2000 ms during the calibration (instead of 500 ms during ambient measurements), thus, the background at m/z 137 might have been slightly underestimated. Ambient mixing ratios of monoterpenes followed at m/z 137, ranged between 0-0.26 ppb and only 58 % of the data points exceeded the detection limits.

Various techniques for statistical analysis of data below the detection limits have been developed and used. Most of these methods have advantages and disadvantages. A simple approach, commonly used, consists in replacing values below the LOD, with one-half their respective detection limits (Clarke, 1998). However, this substitution method can result in bias, either high or low depending on the value substituted (Helsel and Hirsch, 1992). In this study, all the compounds were considered representative in their full dataset, and no datapoints have been removed or substituted.

Table 1 Normalized Sensitivities derived from the gas calibration. Limit of detections calculated as 2 times the standard deviation of the noise (ncps) divided by the normalised sensitivity.

VOC present in the calibration gas standard			
m/z	Identified compound	S_{norm} (ncps/ppbv) (dwell = 0.5 s)	LOD (ppbv)
33	Methanol	17.2	0.31
45	Acetaldehyde	21.6	0.13
59	Acetone	22.9	0.05
69	Isoprene	9.8	0.07
71	Crotonaldehyde	27.4	0.03
79	Benzene	11.8	0.04
93	Toluene	12.4	0.07
137	α -Pinene	4.0	0.04

2.4.3. Identification of VOC and Mass Interferences

Standard PTR-MS instruments operate with a unit mass resolution and therefore cannot easily distinguish isobaric molecules. Furthermore, the formation of cluster ions and fragmentation of product ions may complicate the interpretation of PTR-MS mass spectra.

Isoprene for example, can fragment in the PTR-MS instrument and yield m/z 41. During this study, the fragmentation of isoprene in the PTR-MS instrument was small: more than 80% remained on the parent ion (m/z 69). Considering that m/z 69 to m/z 41 ratio is constant (for a fixed E/N value), quantification of isoprene based on m/z 69 should not be affected by fragmentation.

Isoprene can suffer from interferences with isomers such as furans (Christian et al., 2004). However, as the site is not impacted by significant sources of anthropogenic pollution, furanes interferences were expected to be negligible. Eventually, fragments of 2- and 3-methyl butanal and 2-methyl-3-buten-2-ol (MBO) can also contribute to the ion channel m/z 69. Despite the possibility of these multiple interferences at m/z 69, an inter-comparison showed a good agreement between PTR-MS and GC-FID, with a difference within the uncertainty range of both instruments (see Sect. 2.7). Considering the magnitude of isoprene emissions, it is very unlikely that any interference were significant.

As the GC-FID system deployed during the field campaign was designed for measuring exclusively hydrocarbons, no intercomparison with the PTR-MS was possible for the compounds

attributed to C2–C6 OxVOC. For these compounds the discussion of potential interferences is therefore based on literature.

Methanol, detected at m/z 33, is expected to exhibit only little fragmentation but can suffer from interferences with the oxygen isotope $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ detected at the same mass (de Gouw and Warneke, 2007; Taipale et al., 2008). Minimal interferences are also expected at m/z 45, which is attributed to acetaldehyde. Acetone and propanal are both detected at m/z 59 in PTR-MS, but previous studies showed that the contribution from propanal is typically only small (0%–10%) (de Gouw and Warneke, 2006) and confined to urban and industrial areas; the measurement at m/z 59 can therefore be regarded as a measurement of acetone. Signals at m/z 61 include mainly acetic acid and glycoaldehyde but can also suffer interferences from ethyl acetate fragments originated from industrial emissions (Christian et al., 2004; de Gouw and Warneke, 2007; Haase et al., 2012; Yuan et al., 2013). The isomers methylvinylketone (MVK) and metacrolein (MACR) were detected at the same mass-to-charge ratio, m/z 71. Until recently, the $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}^+$ ions have been exclusively attributed to the sum of the former compounds (Blake et al., 2009; de Gouw and Warneke, 2007). New evidence suggests additional contribution from other isoprene oxidation products, believed to be mostly organic hydroperoxides, that fragment at the same m/z ratio as the product ions of MVK and MACR, especially for low-NO_x conditions (Liu et al., 2013). As isoprene hydroperoxides are expected to have similar diurnal variability to MVK and MACR, it is particularly difficult to estimate the contribution of isoprene hydroperoxides to m/z 71. Thus, we have to keep in mind that the concentration attributed to MACR and MVK might be slightly overestimated.

Major contribution at mass channel m/z 73 are expected to originate from methylethylketone and methylpropanal, whereas the signal at m/z 75 could correspond to hydroxyacetone (Karl et al., 2007). However potential interferences have been previously reported from butanal at m/z 73 and butanol and propionic acid at m/z 75 (de Gouw and Warneke, 2007; Karl et al., 2009) and no further investigation was made during this work to be able to quantify these potential interferences. Total monoterpenes can be detected predominantly on the parent m/z 137 and the fragment m/z 81 ions. In this study, monoterpene concentrations were calculated based on the m/z 137 signal.

2.5. Flux Calculations

Flux measurements of individual VOC species were performed using the micrometeorological disjunct eddy covariance by mass-scanning (DEC-MS) method also referred to as virtual disjunct eddy covariance technique (vDEC). DEC-MS and the conventional eddy covariance (EC) method rely on the same principle, that is, when the boundary layer is fully turbulent, the net vertical transfer is due to eddies. The flux of each compound is therefore calculated as the covariance between the vertical wind speed (w) and the VOC mixing ratio (c):

$$F = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n w' \left(i - \frac{t_{\text{lag}}}{\Delta_{\text{tw}}} \right) * c'(i) \quad (1)$$

Where, $w' (= w - \bar{w})$ and $c' (= c - \bar{c})$ are the instantaneous fluctuations about the mean vertical wind and the mean VOC concentration respectively, n is the number of PTR-MS measurements during each 25-min averaging period (here, $n=326$), t_{lag} is the variable lagtime that exists between wind and PTR-MS measurements resulting from the sample transit through the sampling line, and Δ_{tw} is the sampling interval of the vertical wind velocity measurements (20 Hz = 0.05s).

Further details can be found in Rinne et al. (2001), Karl et al. (2002) and Langford et al. (2009). Output files from the logging program containing 30 min arrays of wind and PTR-MS data (25 min) were post-processed by an algorithm written in LabVIEW by Langford et al. (2009) in order to calculate the VOC fluxes. Each data row corresponding to a given VOC was converted to ppbv and to g.m^{-3} using temperature and pressure values recorded at the site. Next, each VOC concentration data (c) was paired with the corresponding vertical wind velocity (w). The lagtime between (w) and (c) resulting from the sample residence time in the sampling line was variable due to fluctuations of temperature and pressure. For each 25 min period, lagtime (t_{lag}) was automatically determined for each compound using the maximum covariance method between the VOC concentration (c) and the vertical wind speed (w) (Taipale et al., 2010). For isoprene, a maximum covariance typically occurred around 15 ± 0.6 s. Based on isoprene results, MVK+MACR maximum covariance was searched within a window between 14 s and 16 s. Due to its sticky nature, methanol showed slightly longer lag times with a mean value of 16.2 ± 1.4 s. The experimental mean time lag of each compound was used as the default value when we didn't find a maximum in the covariance function. The post-processing algorithm also filtered out data which did not meet specific quality criteria: 1) VOC flux data recorded during periods of low turbulence. The lower limit of friction velocity u_* was set to 0.15 m s^{-1} , a threshold commonly used in eddy covariance routine tests (Langford et al., 2010; Misztal et al., 2011). 2) VOC flux values below the detection limit. The detection limit was calculated as three times the standard deviation of the covariance for t_{lag} far away from the true lag (+150-180 s) (Spirig et al., 2005). 3) Non stationary data. A stationary test, as suggested for the first time by Foken (1996), was applied where the 25 min flux was disaggregated into 5 min blocks and the average of these compared to the 25 min flux. When the difference (Δs) between the average of the 5 minute blocks and the 25 min flux was above 60%, data were considered as non-stationary. Time series where the fluxes differed between 30% and 60% were considered stationary, but of low quality. When the fluxes differed by less than 30% the data were considered as high quality stationary data.

In the current study, 30% of isoprene, 29% of methanol and 60% of MVK+MACR datapoints were rejected. Of the data that passed the quality assessment, more than 80% were ranked as high quality. More statistics about these tests are presented in Table 2.

Table 2 Quality assessment of isoprene, methanol and MVK+MACR fluxes

	Isoprene	Methanol	MVK+MACR
Failure percentage among flux datapoints			
<i>Quality Tests:</i>			
$u^* < 0.15 \text{ m s}^{-1}$	18%	19%	20%
$F < \text{LOD}$	11%	10%	37%
$\Delta s > 60\%$	1%	0%	3%
Data that passed the quality assessment:			
High quality Stationary data	94%	93%	81%
$\Delta s < 30\%$			
Low quality Stationary data	6%	7%	19%
$30\% < \Delta s < 60\%$			

BVOC fluxes were corrected for high-frequency losses using the following equation:

$$\begin{aligned}
 F_{\text{non-attenuated}} &= F_m * f_c \\
 &= F_m * (1 + ((2\pi \times \tau \times n_m \times \bar{u}) / (z - d))^a) \quad (2)
 \end{aligned}$$

where F_m is the measured flux, $F_{non-attenuated}$ is the non-attenuated flux, and f_c the correction factor (Horst, 1997; Davison et al., 2009b). f_c was calculated as a function of τ , the response time of the PTR-MS (here 0.5 s), z the measurement height (10 m), d the displacement height ($\frac{1}{3}h_c$, where h_c is the canopy height), and \bar{u} the average wind speed at the measurement height. For neutral and unstable stratification, the dimensionless frequency at the co-spectral maximum is $n_m = 0.085$ and $= 7/8$. Over the whole measurement period, the attenuation correction ranged from 1.1% to 23%, with a mean value of 13%.

Eventually, the error introduced by disjunct sampling was estimated by comparing sensible heat fluxes calculated from continuous data with sensible heat fluxes calculated from disjunct series. In order to simulate the disjunct sampling protocol on sensible heat data, a LabVIEW routine was used to average the wind and temperature data to match the sampling rate of the PTR-MS (2 Hz) and set the sampling interval to 4.6 s. The difference between EC and DEC heat fluxes was small, typically below 2%. Assuming similarity between the heat flux and our VOC flux, a 2% error was estimated and no additional corrections have been made on the VOC fluxes.

2.6. VOC measurements by Gas Chromatography

An automatic gas chromatograph (airmoVOC C2-C6, Chromatotec, Saint Antoine France) equipped with a flame ionisation detector (GC-FID) suitable for the measurement of light hydrocarbons, especially for isoprene, sampled at 2 m above ground. For every half-hour analysis, 250 mL of ambient air were drawn into the system via a stainless steel inlet line with a flow rate of 18 mL min^{-1} (air sample integrated over 10 min). The air sample passed first through a Nafion dryer in order to remove the humidity and then hydrocarbons were pre-concentrated on a trap filled with Carboxen, Carbopack B and Carbotrap C. The trap was cooled to -8°C by a cell with Peltier unit during the sampling procedure. Then, the pre-concentrated air sample was thermally desorbed at 220°C and injected on-column into a metal capillary column (Porous Layer Open Tubular Column PLOT, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$; 0.53-mm inner diameter and 25-m length, Varian Inc) located inside the heated oven of the GC. The column temperature was programmed to maintain 40°C , and then to heat-up at a rate of $20^\circ\text{C.min}^{-1}$ up to a final temperature of 203°C . Non-oxygenated $\text{C}_2\text{--C}_6$ hydrocarbons (mainly isoprene during the measurements) were finally detected and quantified by a FID. A certified standard gas mixture (National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, UK) containing a mixture of 17 VOC at about 4 ppbv, was used as calibration standard. A complete calibration was performed twice a week. Each calibration was repeated at least three times in order to test the repeatability of the measurement. Relative standard deviations for analysis of the calibration mixtures were in the range of 1–9%. The overall uncertainty was estimated to be better than 15%.

2.7. GC-FID/PTR-MS isoprene field comparison

An *in-situ* comparison was carried out during the campaign between isoprene measurements by GC-FID and PTR-MS. Both instruments sampled air from the same line at 2 m a.g.l. The GC-FID integrated air sample over 10 min every 30 min. By contrast, the PTR-MS sampled air continuously and followed isoprene at m/z 69 with a dwell time of 500 ms and a total cycle analysis of about one min. Only samples for which the GC-FID sample trapping interval and the PTR-MS sample cycle overlapped were included and the PTR-MS measurement were averaged over the 10 min sampling integration of the GC-FID. As this exercise lasted 19 hours, in total 38 points were used for this intercomparison. Overall a very good correlation was observed between

both instruments ($R^2=0.92$), with 10% higher values for the GC-FID, a difference which is within the uncertainty range. The intercomparison highlighted an average offset of +0.3 ppbv for the PTR-MS during nighttime, which was not subtracted from the PTR-MS datapoints and may be due to interferences from other VOCs. This nighttime offset has to be kept in mind but remains small compared to the average daytime isoprene concentrations (2.09 ppbv).

2.8. NO_x, ozone and micrometeorological measurements

Nitrogen oxides (NO_x) and ozone concentrations were measured 2 m a.g.l. A flow of 920 mL min⁻¹ was sub-sampled from the main line and directed to the NO_x analyzer. Nitrogen oxides were monitored with a T200UP instrument (Teledyne Advanced Pollution Instrumentation, San Diego, California, USA) by ozone-induced chemi-luminescence. A 30-min span calibration was performed every day using a dynamic dilution calibrator (T700 UP, API, USA) equipped with a programmable NO generator. The span calibration was automated to run 15 minutes of zero air (produced by the zero air generator T701H, API) followed by 15 minutes of NO measurements generated at 5 ppbv. A calibration at 10 ppbv of NO was performed once a week by measuring 30 minutes of zero air and 30 minutes of a certified standard gas mixture (Air Liquide, Cofrac certification).

Ozone was measured with an automatic ultraviolet absorption's analyzer API T400 (API, USA) which was calibrated prior to the field deployment with an internal ozone generator (IZS, API) and operated with a sample flow rate of approximately 740 mL min⁻¹.

Meteorological parameters such as temperature and air humidity (CS215, Campbell Scientific, UK) as well as photosynthetically active radiation, PAR (LI-190, Li-Cor, Lincoln, NE, USA), profiles inside the canopy were continuously monitored. The sonic anemometer (HS-50 Hz, Gill Instrument, Hampshire, UK) enabled the measurement of wind speed and direction and to calculate the friction velocity u_* .

3. Results

3.1. Ambient isoprene seasonal variations

Figure 1 depicts the diurnal and seasonal variations of ambient, in-canopy, isoprene concentrations at the O₃HP from May 2011 until May 2012. One or two complete diurnal cycles were taken every month. Even if the values reported here are representative only for the specific sampling days, significant seasonal variations of isoprene concentration were observed and were in agreement with the dependency of isoprene emission as a function of ambient light and temperature (Guenther et al., 1993b). As conditions have been warmer in springtime than in summertime, maximum isoprene concentrations have been observed at the end of May with a maximum value of 8 ppbv. Lower concentrations were measured on the 14th and 31st July (maximum values of 4-5 ppbv) followed by a new increase in the end of August (9.8 ppbv); concentrations then decreased during the autumn when the leaves of the downy oak were still persistent and no significant isoprene concentration above detection limit was detected after November.

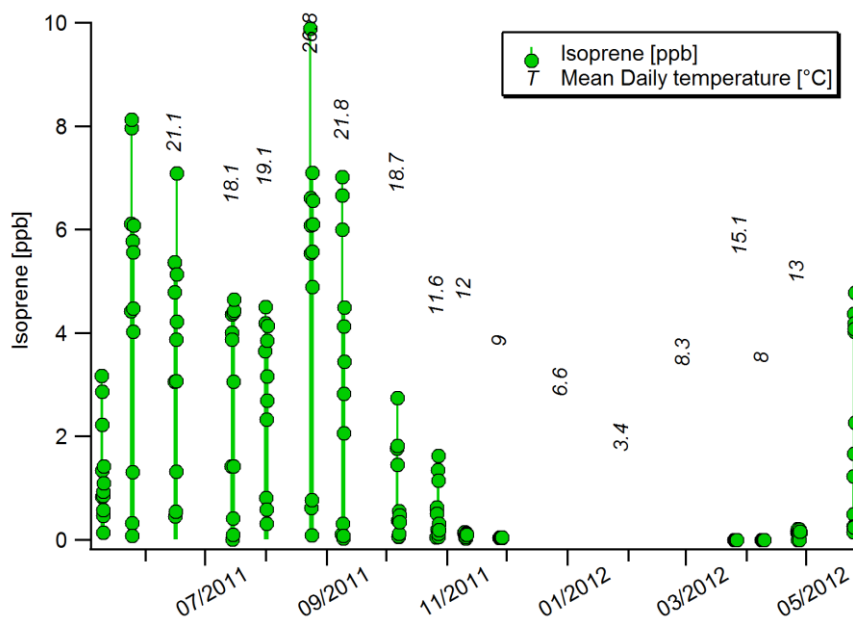


Figure 1 Seasonal variation of isoprene concentrations (3 m above ground) at the O₃HP, May 2011 to December 2011 and from April 2012 to June 2012. Measurement derived from cartridge samples and analysed by GC-MS.

3.2. Air Chemical Regime

During the campaign the O₃HP site was typically under the influence of northerly wind regime. As depicted on Fig. 2, air masses were usually transported from the (north) western part of France and only some sparse events of southern winds occurred (5-7th June, 14-16th June). Very low NO levels (< 0.2 ppbv) were detected and no significant influence from anthropogenic NO_x was observed (NO₂ < 3 ppbv). Likewise, CO concentrations were low throughout the study (< 180 ppbv). Benzene and toluene measurements, detected and used as tracers of anthropogenic pollution, showed background levels below 0.2 ppbv with the exception of one brief episode (the 7th and 8th June) when their concentration reached 0.8 and 1.6 ppbv (Fig. 3). During this episode the benzene-to-toluene ratio was slightly lower than for the rest of the measurement period and ranged between 0.3-0.8, indicating an influence of fresh anthropogenic air masses. As benzene and toluene have different lifetimes, the higher the benzene-to-toluene ratio the older is the air mass. Globally, the air masses encountered were not significantly impacted by anthropogenic primary emissions.

Relatively high ozone concentrations, typical of regions with strong photochemical activity such as the Mediterranean Basin, have been registered, with daily maximum ranging between 40-76 ppb.

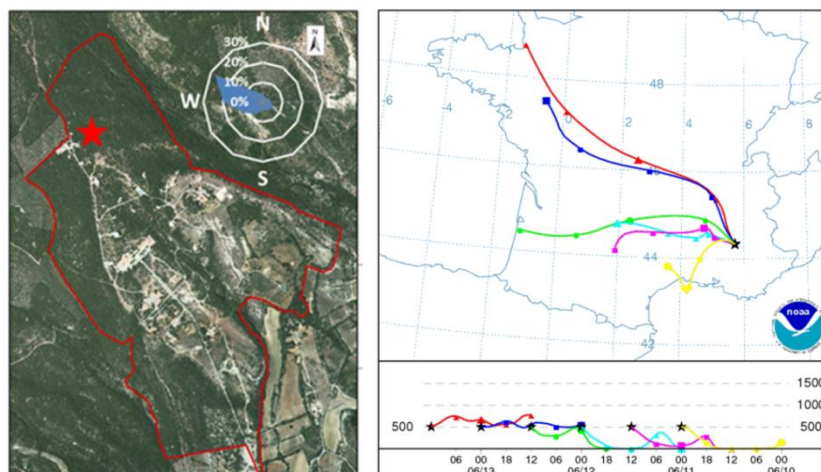


Figure 2 (left) Satellite photo of the Observatoire de Haute Provence. The red star represents the location of the measurements. Wind rose: Wind direction origins (%) from the 4th until the 17th June 2012. (right) Location of the O3HP in the southeast of France. 24 hours duration backward trajectories ending at 00.00 UTC 14 Jun 12 (NOAA HYSPLIT MODEL)

3.3. Isoprene Mixing Ratios and above-canopy fluxes

The May-June 2012 time series of isoprene mixing ratios recorded simultaneously at 2 m (inside the canopy by GC-FID) and at 10 m height (above the canopy by PTR-MS) are shown in Fig. 3 along with air temperature and wind conditions. Isoprene exhibited high concentrations with an average mixing ratio of 1.2 ppbv above the canopy (Table 3).

Table 3 Statistical summary of volume mixing ratios (ppbv) and fluxes of 12 targeted VOC above the canopy (10m) of the Oak Observatory of the Observatoire de Haute Provence.

m/z	Identified compound	Volume Mixing Ratios [ppbv]			Mean Flux [mg m ⁻² h ⁻¹]	Flux [mg m ⁻² h ⁻¹]
		Mean	Mean	Daily-Max	Mean	Daily Max
		24h-statistics	(10:00-17:00)		(10:00-17:00)	
33	Methanol	2.28	2.48	1.48-5.35	0.31	0.20-0.63
45	Acetaldehyde	0.38	0.42	0.20-1.39		
59	Acetone	1.28	1.35	0.88-2.45		
69	Isoprene	1.19	2.09	1.70-4.97	2.77	2.0-9.7
71	MVK+MACR	0.21	0.28	0.11-0.75	0.03	0.10
*79	Benzene	0.07	0.08	0.11-0.75		
*93	Toluene	0.05	0.09	0.13-1.37		
137	Monoterpenes**	0.06	0.06	0.06-0.25		

Among all observed VOCs, isoprene presented the largest amplitude between day and night time concentrations, this behaviour being typical of those biogenic compounds whose emissions are light and temperature dependent (Guenther et al., 1993; Goldstein et al., 1998). Night time isoprene concentrations were close to our detection limit and started to increase steadily early in the morning, around 6.30 a.m. in response to the temperature and PAR increase. Maximum concentrations occurred in the afternoon, peaking between 2.0-5.0 ppbv and 2.0-16.9 ppbv at 10 m and 2 m heights, respectively. In comparison, maximum atmospheric mixing ratios of about 10 ppbv were found during June above a *Q. pubescens* forest near Marseille (France) by Simon et al. (2005). A decrease in isoprene concentration was observed in the evening, as a consequence

of isoprene emission dropping and the simultaneous consumption by OH radicals and diffusion. Isoprene mixing ratios continued to drop gradually during night time and reached their minimum in the early morning.

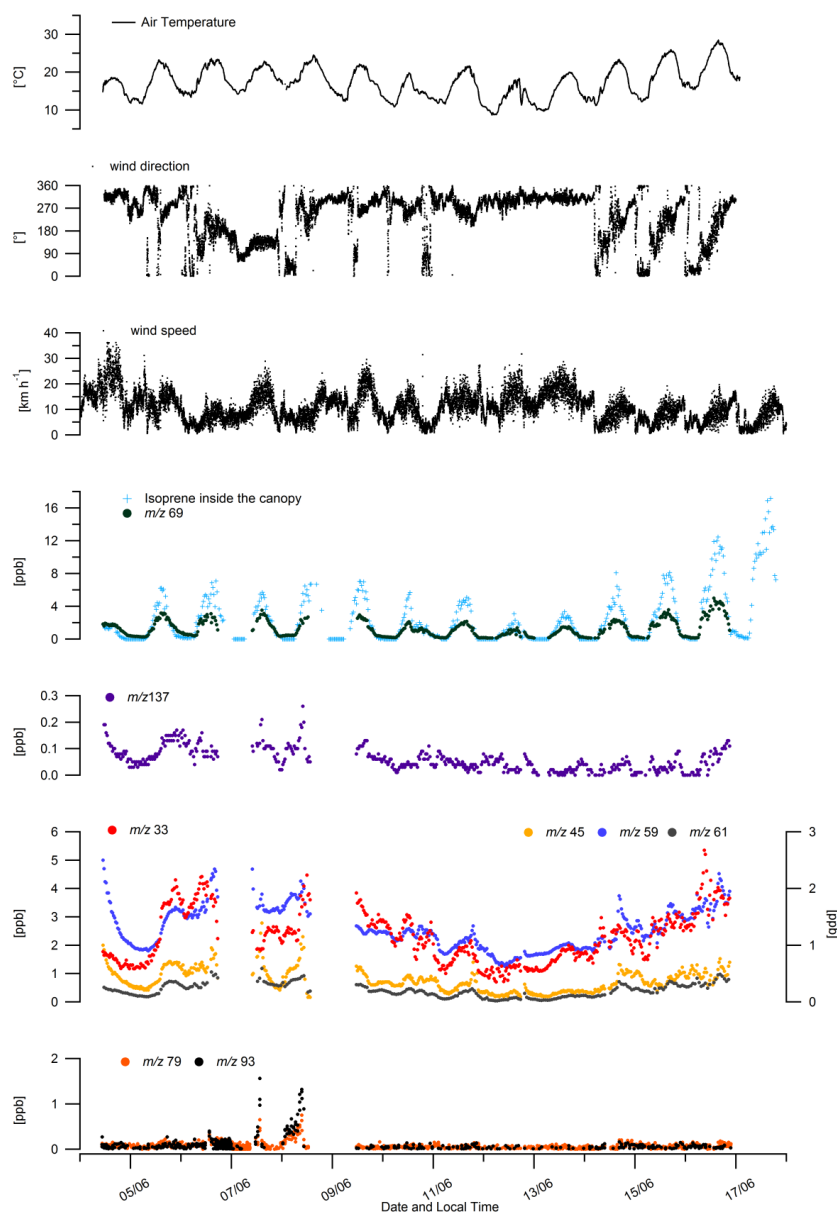


Figure 3 Time series of VOCs and meteorological parameters recorded from 4th to 16th June. Benzene (*m/z* 79), toluene (*m/z* 93), methanol (*m/z* 33), acetaldehyde (*m/z* 45), acetone (*m/z* 59), sum of acetic acid and glycoaldehyde (*m/z* 61), total monoterpenes (*m/z* 137) and isoprene (*m/z* 69) were measured by PTR-MS above the canopy along with temperature and wind direction. Isoprene inside the canopy (2 m a.g.l) was measured by online GC-FID from 4th - 17th June

The amplitude of the isoprene air concentration diurnal cycle varied strongly from day-to-day in response to environmental condition changes. By combining all the daytime isoprene data above the canopy, a stronger correlation was found with ambient temperature than with PAR. This relationship between daytime isoprene mixing ratios and temperature (at 10 m a.g.l) was found exponential and the log linear fit of isoprene against temperature (°C) gave a relationship of $e^{0.1334}$

T with a coefficient of determination, R^2 , of 0.79. An exponential relationship was also found between isoprene mixing ratios and temperature measured at 2 m a.g.l (Fig. 4).

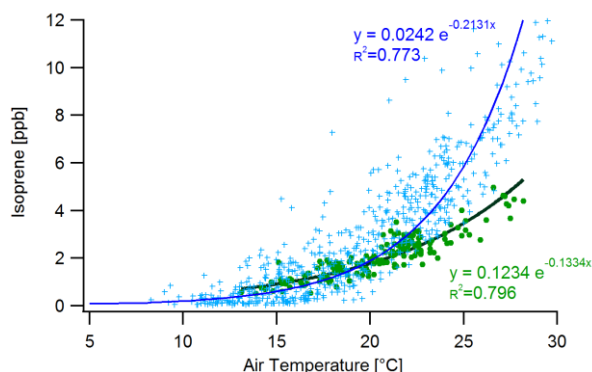


Figure 4 Relationship between daytime isoprene mixing ratios (ppbv) and air temperature (°C). Datapoints and fit lines in green and blue correspond to measurements at 10 m and 2 m height respectively.

Throughout the measurement period a clear gradient in the vertical profile of isoprene concentrations was observable, with an average of 40% higher concentrations at 2 m than at 10 m a.g.l.

Isoprene fluxes measured during the campaign are shown in Fig. 5, along with PAR and u_z measured simultaneously at 10 m. Between 10:00–17:00, PAR ranged between 200 and 2015 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ with an average of 1500 $\mu\text{mol quanta m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Among the measured compounds, isoprene showed by far the largest flux values with an average daytime emission of 2.77 $\text{mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$. Significant positive isoprene fluxes were only observed during daytime, following diel cycles with mid-day maxima ranging from 2.0 to 9.7 $\text{mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$. Isoprene fluxes reached zero after sunset or were rejected due to stratified conditions ($u_z < 0.15 \text{ m s}^{-1}$).

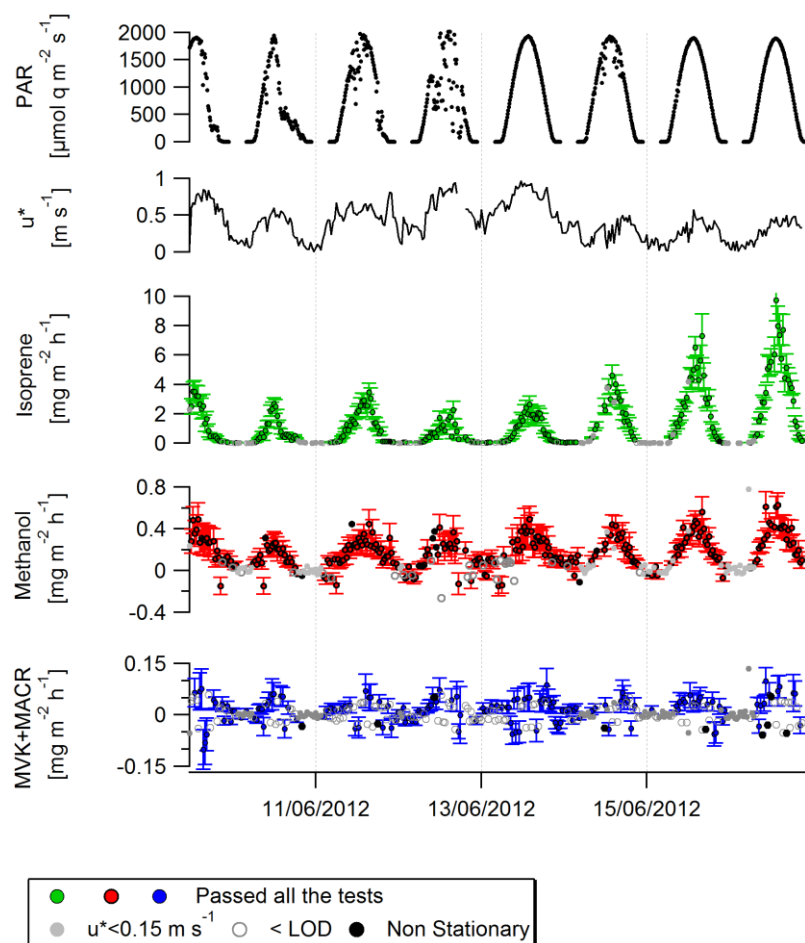


Figure 5 Time series of MVK+MACR, methanol and isoprene fluxes along with friction velocity and PAR measured above the canopy from the 4th June to the 16th of June. Flux error bars show \pm standard deviation of the covariance for t_{lag} far away from the true lag (+150-180 s).

3.4. MVK + MACR mixing ratios and above canopy fluxes

The sum of MVK and MACR (signal at m/z 71) had an average mixing ratio of 0.2 ppbv. Most of the days, MVK+MACR displayed a diurnal variability with daytime maxima ranging between 0.1 and 0.8 ppbv and nighttime minima in the order of 20-40 pptv (Fig. 6). On the 6th, 15th and 16th of June, MVK+MACR did not exhibit the same diurnal trend as usually observed and its nighttime concentration remained unusually high at 0.2-0.3 ppbv. These three nights (from 5th-6th, 14th-15th and 15th-16th June) were characterized by low winds and thermally stratified conditions: indeed, the temperature profiles inside the forest canopy exhibited a clear vertical gradient (of 4 °C in 5 m) with cooler temperatures close to the forest floor. MVK+MACR high concentrations can therefore be explained by weak vertical exchanges leading to their accumulation within and just above the canopy. This suggests that night-time removal was less efficient than the high deposition rates that have recently been reported for MVK/MACR (Karl et al., 2010; Misztal et al., 2011).

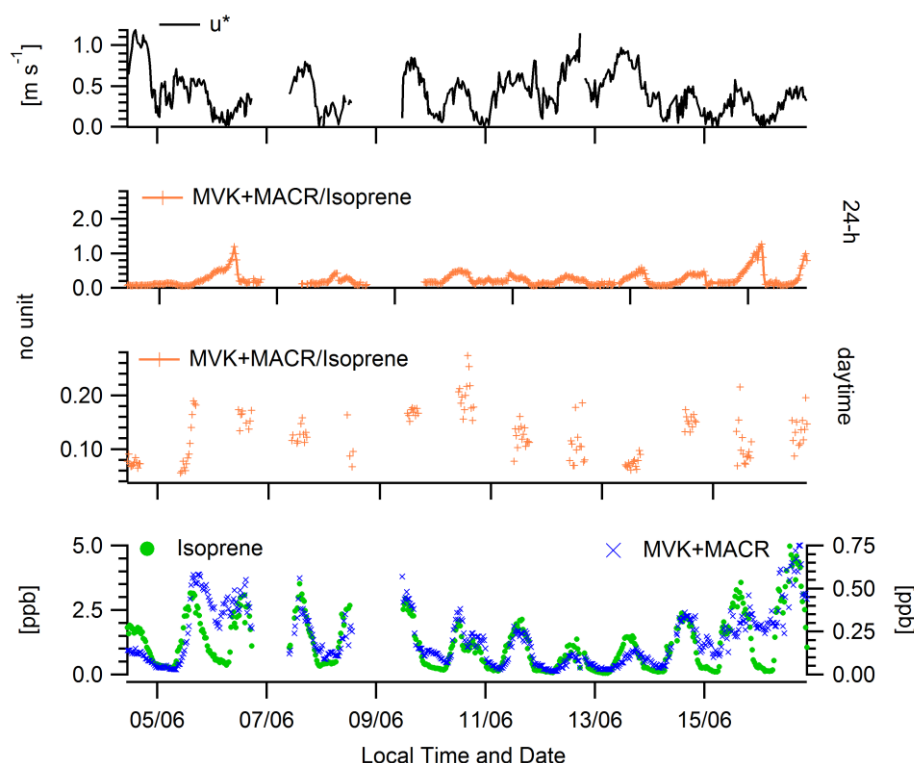


Figure 6 Time series of MVK+MACR and isoprene concentrations, [MVK+MACR]/isoprene ratio (daytime dataset and whole dataset) along with friction velocity above the canopy of the O₃HP.

The present study showed a strong correlation ($R^2 = 0.84$, slope = 0.12) between MVK+MACR and isoprene during daytime hours (07:00 am- 07:00 p.m), supporting that isoprene oxidation was responsible for the formation of the first-order oxidation products MVK and MACR. A delay of about 2 hours in the morning rise of concentrations was observed and likely represents the time that isoprene needed to be degraded.

Fluxes of MVK+MACR showed a general trend of emission with diurnal cycles but are subject to considerable uncertainties (Fig. 5). Indeed as MVK+MACR fluxes were small the covariance function was noisy and the true peak in the covariance function was not easily identified and consequently half of the fluxes were below the detection limit (Table 2). Considering only positive values, fluxes never exceeded $0.10 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ and exhibited a mean value around $0.03 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, which equates to 3% of the isoprene flux averaged over the same data points. Overall, MVK+MACR fluxes were weak and no reliable evidence of deposition was found.

3.5. Monoterpenes Mixing Ratios

Due to the inability of the PTR-MS to distinguish isomer molecules, only the sum of all monoterpenes was measured. Overall, the vegetation at the O₃HP was a weak monoterpene emitter. Ambient concentrations derived from m/z 137 were low, with an average value of 0.06 ppbv and a maximum at 0.25 ppbv over the whole measurement period (Fig. 3). Whereas diurnal branch-level emission rates of monoterpenes were observed for oaks and maple trees (Genard et al., 2014), ambient concentrations at the canopy level did not exhibit a clear diurnal variability. At nights, especially when the turbulence was low, a build-up of monoterpenes was observed. Night-time concentrations were probably affected by remaining monoterpenes,

emitted on the day before, and that have not been entirely consumed by daytime oxidants. Observed nocturnal maximum may also be attributed to nocturnal emissions from monoterpenes storing plants from the understorey vegetation. This nocturnal maximum is emphasised by the shallow nocturnal boundary layer, and the low concentrations of oxidising species, leading to higher monoterpenes concentrations.

Concentrations of monoterpenes might also be affected by advection of emissions from surrounding vegetation such as lavender or garrigue plants which are known to be monoterpenes emitters (Owen et al., 2001; Boeckelmann, 2008).

3.6. Oxygenated VOC Mixing Ratios and Fluxes

At the O₃HP, several OxVOCs were detected. Due to their relatively long lifetimes (see Table 1) and widespread sources, OxVOCs showed elevated concentrations and less pronounced diurnal cycles than isoprene. Methanol was the most abundant VOC accounting for ~40% of the total measured VOC concentrations. Methanol mixing ratios at O₃HP ranged between 0.7 to 5.5 ppbv (Fig. 3). Methanol's relatively long atmospheric lifetime of ~10 days (Atkinson et al., 1999) resulted in elevated background concentrations (> 0.7 ppbv). However, it was the only OxVOC with a detectable net emission flux suggesting local biogenic emissions also influence the observed concentrations. Methanol fluxes exhibited diurnal cycles with emission fluxes starting at sunrise, increasing during daytime as temperature and PAR increased, and stopping after sunset. Daily maximum methanol fluxes ranged between 0.20 and 0.63 mg m⁻² h⁻¹, i.e about 5 to 20 times lower than the isoprene fluxes. Previous studies have shown both positive and negative fluxes of methanol. In comparison, a net emission (up to 0.5 mg m⁻² h⁻¹) with few transient deposition events has been reported for a tropical rainforest in Costa Rica (Karl et al., 2004), whereas a net deposition for methanol has been reported in a south-east Asian rainforest (Langford et al., 2010; Misztal et al., 2011). Our findings at the O₃HP indicated that the net exchange in methanol was positive. As above-canopy fluxes reflect the sum of production and removal processes, this does not mean that there was no bidirectional exchange, but that the component fluxes showing emission always overwhelmed the deposition components.

Among the other OxVOCs detected were acetaldehyde (*m/z* 45), acetone (*m/z* 59) but also three compounds with a *m/z* ratio of 61, 73 and 75, derived from the hourly 5 min scan. After methanol, acetone was the most abundant OxVOC with atmospheric mixing ratios ranging between 0.6 and 2.5 ppbv. Acetaldehyde followed with slightly lower concentrations around 0.2-1.2 ppbv. It is striking that all of these OxVOCs mentioned above, had a good covariance (Fig. 3) and most of them correlated well with each other. The strongest correlations were between *m/z* 45 and *m/z* 59 ($R^2 = 0.7$, slope = 0.78), *m/z* 75 and *m/z* 61 ($R^2 = 0.70$) *m/z* 59 and *m/z* 61 ($R^2 = 0.75$, slope = 1.2) but also *m/z* 59 and *m/z* 73 ($R^2 = 0.65$). Correlations with methanol were lower ($R^2 < 0.5$), likely due to its relatively strong biogenic source and also its high background. These significant correlations between every OxVOCs could be the result of the boundary layer dynamics, but still suggest that they had a common source or that their formation mechanisms responded to environmental factors in a similar manner. For example, the good correlation between *m/z* 75 and *m/z* 61, suggests that these masses include important contributions from hydroxyacetone and glycoaldehyde, two second-generation products from isoprene. However, additional contributions from other compounds cannot be excluded.

From the 5th to the 7th of June, changes in the wind direction were observed with air masses coming from the south and through the region of Marseille and Manosque. This southern wind shift was concurrent with the simultaneous increase of methanol, acetone, acetic acid and acetaldehyde. Respectively, from the 10th to the 14th June, when the site was under the influence of northern winds, OxVOCs were at their background levels. As OxVOCs have a relatively high lifetime of about a week, long distance transport seems to influence their ambient concentrations

at the O₃HP. On the other hand, the progressive and simultaneous increase of concentrations for all these OxVOCs during the last days of the field campaign (i.e 14th-17th June) was remarkable, and was characterized by a steady rise in the ambient concentrations and solar radiation. This simultaneous increase of OxVOC concentration with temperature and PAR, likely reflects an additional biogenic source. Evidence of primary emission of OxVOCs has been reported for branch-level measurements from *Q. pubescens* individuals at the O₃HP (Genard et al. 2014). As background levels of acetone and acetaldehyde were high and emission rates at the branch-level were very low (mean: 0.21 and 0.09 $\mu\text{g C}_{\text{dry weight of biomass}}^{-1} \text{h}^{-1}$ respectively), no significant fluxes were measured above the canopy by the DEC method.

4. Discussion on isoprene fluxes and in-canopy oxidation

4.1. Isoprene standardised flux and Biomass emission factor

Isoprene fluxes presented in Section 3.2.1 confirm that emissions at the O₃HP are dominated by large isoprene fluxes. During the CANOPEE field campaign, the daily maximums of the isoprene fluxes ranged between 2.0 to 9.7 $\text{mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ with a mean daytime flux of 2.0 $\text{mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$. This is in fairly good agreement with Baghi et al. (2012) who reported isoprene fluxes with values in the range 5.4–10 $\text{mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ around midday, measured by DEC during a 2-day period in early August 2010 at the same site.

To our knowledge, above-canopy isoprene fluxes recorded at the O₃HP are the largest reported in the Mediterranean basin. Most of the VOC studies in this region were about monoterpenes emitters. In western Italy, above a low macchia ecosystem, Davison et al. (2009) reported relatively small isoprene fluxes with mean daytime values of 0.097; 0.016 and 0.032 $\text{mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ measured using the DEC method with three different PTR-MS. Furthermore, no significant isoprene fluxes were found above a pine-oak forest site in Italy and above orange plantations in Spain during the BEMA's field studies (Velentini et al., 1997; Darmais et al., 2000). As the number of isoprene flux measurements at the canopy level in the Mediterranean region is limited, we extend our comparison to other ecosystems in the world. A non-exhaustive overview of isoprene flux measurements in Mediterranean, tropical, and temperate ecosystems is presented in Table 4. Reported values are displayed as found in the reference papers and demonstrate a difficulty of intercomparison due to the multiple statistical ways of expressing the results (mean, median, range) used in every study. However, this table gives an idea of the orders of magnitude of isoprene emission rates at the canopy scale, and confirms that isoprene emissions from Mediterranean forests can be similar to or higher than those observed in other regions of the world which are dominated by isoprene-emitting vegetation.

Table 4 Non exhaustive overview of above-canopy isoprene fluxes and volume mixing ratios in different ecosystems of the world

	Site	Method	Daytime Fluxes [$\text{mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$]			Daytime VMR [ppbv]	Season	Reference
			Mean (Median)	Std conditions*	Max	Mean / (Median) (max.)		
Mediterranean	Haute Provence, France downy oaks	DEC	2.77 (2.39)	7.4	9.85	2.09 (2.10) (max. 4.97)	Spring 2013	This study
	Haute-Provence, France downy oaks	DEC	-	-	10.08	-	Summer 2010	(Baghi et al., 2012)
	Western Italy, macchia ecosystem	DEC	(0.10/0.16/0.32)**	0.43	0.29	(0.16/0.25/0.17)** (max. -0.60)	Spring 2007	(Davison et al., 2009a)
Tropical	Malaysia borneo oil plantation	DEC	9.71 (8.45)	7.80	28.94	13.10 (13.80) (max.21.40)	Spring 2008	(Misztal et al., 2011)
	Malaysia Rainforest	DEC	0.93 (0.46)	1.60	3.7	1.30 (1.00) (max. 3.40)	Spring-summer 2008	(Langford et al., 2010)
	Central Amazon mature lowland	REA	2.38±1.8		6.12	3.40±1.8 (3.2) (max. 6.60)	Summer 2001	(Kuhn et al., 2007)
	La Selva, Costa Rica oil tree	DEC	1.35	1.72	2.90	1.66 (max. -3.00)	Spring 2003	(Karl et al., 2004)
	Tabajos, Brazil terra firme	EC	-	2.40	2.00	- (max. 4.00)	Spring 2000	(Rinne et al., 2002)
Temperate	Central Massachusetts, mixed canopy	DEC	4.40	3.70-17.20	~13.50	- (max. >10.00)	Spring 2007	(McKinney et al., 2011)
	Germany mixed deciduous: beech, oak	DEC	3.38	2.88	10.8	- (max. 4.00)	Summer 2003	(Spirig et al., 2005)
	Eastern Belgium mixed coniferous species	DEC	-	2.01-3.28	7.06	- (max. <1.50)	Summer 2009	Laffineur et al., 2011

* Fluxes normalized to standard conditions: $1000 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$; 30°C

** Values correspond to fluxes measured using the DEC method using three different proton transfer reaction mass spectrometers

For instance, maximum isoprene fluxes of 6.1, 7.1, and 10.8 mg m⁻² h⁻¹ were observed respectively above a mature lowland in the Central Amazon (Kuhn et al., 2007), a coniferous forest in eastern Belgium (Laffineur et al., 2011) or a deciduous forest in Germany (Spirig et al., 2005) and are very close to the maxima recorded at the O₃HP. Considerably higher isoprene fluxes reaching up to 30 mg m⁻² h⁻¹ were reported only from an oil palm plantation in Malaysia (Misztal et al., 2011)

Isoprene fluxes at the O₃HP were also normalized to standard conditions (temperature and PAR at the canopy level of 30 °C and 1000 μmol m⁻² s⁻¹ respectively) using the G93 algorithm (Guenther et al., 1993b). By plotting all measured fluxes against the combined temperature and light scaling factors (C_L , C_T), a standardized flux F_{standard} (or basal emission rate) of 7.4 mg m⁻² h⁻¹ was derived from the fit line with zero intercept (Fig. 7).

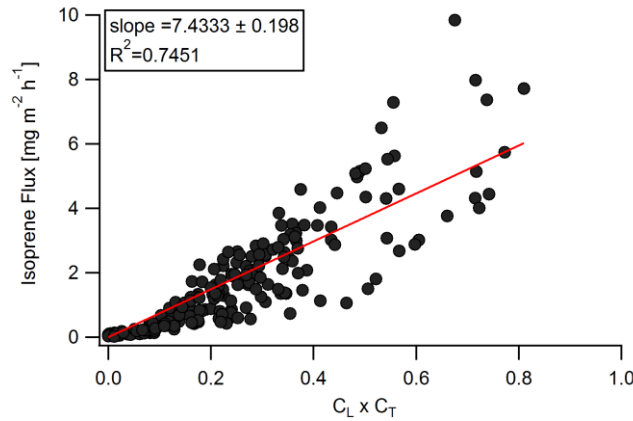


Figure 7 Isoprene fluxes against the combined temperature and light scaling factors :

$$C_T = e^{\frac{C_{T1}(T-T_s)}{RTT_s}} / \left(1 + e^{\frac{C_{T2}(T-T_M)}{RTT_s}} \right)$$

$$C_L = \frac{\alpha C_{L1} L}{\sqrt{(1 + a^2 L^2)}}$$

with L = Photosynthetically Active Radiation (PAR) in μmol(photon) m⁻² s⁻¹, $a=0.0027$ m²s μmol⁻¹, $CL1=1.066$ units, $CT1=95000$ J mol⁻¹, $CT2=230000$ J mol⁻¹, T_s =standard temperature in Kelvin (303K to 30°C), $T_M=314$ K

For comparison, enclosure measurements for 7 different branches of *Q.pubescens* at the O₃HP during CANOPEE resulted in emission factors EF_{biomass} ranging between 30-140 μg g_{dry weight of biomass}⁻¹ h⁻¹ (hereafter, μg g_{dwt}⁻¹ h⁻¹) with a median value of 70±8 μg g_{dwt}⁻¹ h⁻¹ (Genard et al., 2014). The average EF_{biomass} was then upscaled to give an standardized flux F_{standard} :

$$F_{\text{standard -upscaled}} = EF_{\text{biomass}} \times \sum_{h=0}^{h_c} LAI(h) * LMA(h) \quad (3)$$

where h is the distance above ground (unit: m), h_c the canopy height, LAI the mean leaf area index (unit: m⁻² .m⁻²) and LMA the leaf dry mass per unit area (unit: g. m⁻²). The resulting up-scaled basal emission rate $F_{\text{standard -upscaled}}$ was 18±5 mg m⁻² h⁻¹. Fluxes estimated by extrapolating leaf-level measurements were two fold higher than the average figure derived

from DEC measurements. We consider this to be a reasonably good agreement since a factor of 2 of difference can be expected when comparing techniques over different spatial scales, due to uncertainties in the extrapolation, in addition to the uncertainties on both measurements. A reason for the difference certainly arises also from the normalization of DEC fluxes to standard conditions using the air temperature and PAR above the canopy. Since a significant fraction of the canopy experiences lower light levels, the standardised emission flux using an above-canopy PAR is under-estimated. For example, a normalization using an in-canopy PAR would lead to an F_{standard} increase of about 100%. On the other hand, the normalization using actual leaf temperature, which is usually a couple of degrees higher than ambient temperature, would lead to lower F_{standard} values. A canopy structure model would be required to better quantify both effects. Additional uncertainty comes from the difference in biomass emission factors EF_{biomass} , which, can vary by more than a factor of 4 between tree individuals, as indicated by the branch-level measurements (Genard et al., 2014). Leaf level measurements are often performed on sun foliage, which has larger emission rates as compared to the whole crown. Further, an overestimation of basal emission rates based on leaf level emissions could be the chemical loss of isoprene within the canopy, which we tentatively examine hereafter.

4.2. Isoprene oxidation within the canopy

In recent years, more attention has been put to understand isoprene chemistry, particularly in sites such as the O₃HP, where the isoprene emissions are strong and the NO_x levels are low (NO mean value ~25 ppt). Inconsistencies between observations in rural sites and model estimates of the ratio of isoprene to its oxidation products have pointed out uncertainties associated with the understanding of the mechanism of isoprene oxidation. Lately, laboratory studies have elaborated rate coefficients and product branching ratios yields (Paulot et al., 2009; Peeters et al., 2009; Silva et al., 2009; Peeters and Müller, 2010; Fuchs et al., 2013). In the following section, we investigate the isoprene oxidation and production of MVK and MACR at the O₃HP and discuss our results with regard to recent findings that suggest very low production yields of MVK and MACR under low NO_x conditions (NO<70ppt) (Liu et al., 2013).

OH-oxidation of isoprene is initiated by the addition of the hydroxy radical to the double bonds of isoprene. The alkyl radical formed reacts with oxygen (O₂) to form alkyl peroxy radicals (HOC₅H₈OO°), commonly called ISOPOO. ISOPOO radicals subsequently react either with NO (Tuazon and Atkinson 1990), hydroperoxy radicals HO₂ (Paulot et al., 2009), or organic peroxy radicals RO₂ (Jenkin et al. 1998). Additional isomerization reactions of ISOPOO radicals have also been suggested in the recent literature (Peeters et al. 2009, da Silva et al.; 2010, Fuchs et al., 2013). At high NO_x concentrations the dominant fate of ISOPOO is generally the reaction with NO. However, under low NO_x conditions, reaction with HO₂ dominates and leads to lower MVK and MACR yields (Miyoshi et al. 1994, Rupp and Becker 2000). Using atmospheric simulation chambers, Liu et al. (2013) found the lowest MVK and MACR yields that have ever been reported, with values of (3.8±1.3)% for MVK and (2.5±0.9)% for MACR, i.e. more than 60% less than in previous “low-NO_x” studies (Miyoshi et al. 1994, Rupp and Becker 2000, Navarro et al., 2011), and about 10 times lower than via the NO pathway.

At the O₃HP, the twelve days of measurements featured a [MVK+MACR]-to-isoprene ratio of 0.13±0.05 during daytime (Fig. 8). It has to be considered that this ratio could be lower if any interference occurred at *m/z* 71 from other oxidation products. Despite this possible overestimation, the [MVK+MACR]-to-isoprene ratio at the O₃HP is at the lower end of the range

that has previously been observed in other ecosystems of the world. This ratio usually fall around 0.3-0.75, and is dependent on the sampling height (Montzka et al., 1993; Biesenthal et al., 1998; Holzinger et al., 2002). Nevertheless, a few studies have shown ratios close to our estimates: a ratio of 0.12 has been reported in a rural forest of Michigan (Apel, 2002), and a ratio of 0.1 to 0.36 was obtained in a South-East Asian tropical rainforest (Langford et al., 2010). The [MVK+MACR]-to-isoprene ratio reported here is in agreement with recent findings proposing weak production yields of MVK and MACR, in remote forest regions where the NO_x concentrations are low.

The low [MVK+MACR]-to-isoprene ratio is also in agreement with the fluxes of mass 71 (related to MACR and MVK and possible contribution from isoprene hydroperoxides). Fluxes of mass 71, showed a general trend of emission and thus, suggest a production throughout the forest canopy. However, the magnitude of these fluxes was very low: about 40% being below the detection limit, and the data that passed all the quality assessment tests represented about 3% of the isoprene fluxes. Estimates of the isoprene that is oxidated to MVK+MACR below the sampling height of flux measurement are usually in order of 5 to 15%, also depending on the measurement height (Stroud et al., 2005). Additionally to the low NO_x conditions, which lead to low yields of MACR and MVK, minor chemical processing of isoprene is expected below the measurement height due to the canopy architecture of the O₃HP. The forest of the O₃HP is low (5 m height on average), well ventilated and therefore closely coupled to the boundary layer above. Thus, the turbulent transport time τ between ground surface and the measurement height was estimated to be around 30-60 s in daytime (See Supplementary Material for calculation details). This is considerably faster than the isoprene chemical degradation estimated at about 4 hours against its oxidation by OH for typical summer daytime. Thus, isoprene rapidly reaches the atmosphere and does not have the time to react in a significant way with OH radicals from the moment of its release by the vegetation and its arrival at the sampling inlet.

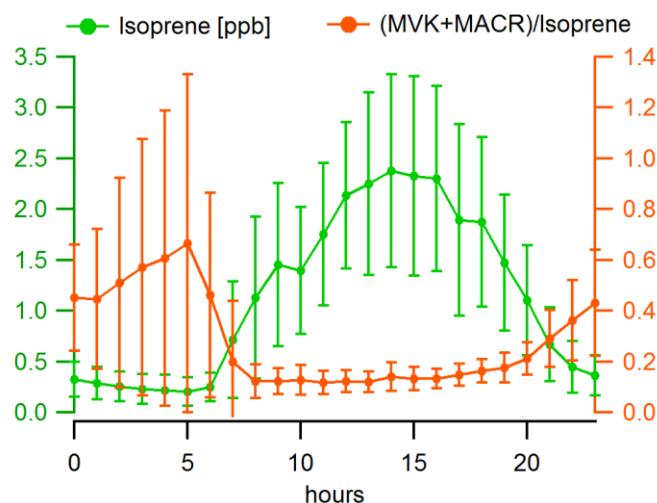


Figure 8 Averaged diel cycles of isoprene concentrations and [MVK+MACR]/isoprene ratio measured above the canopy of the O₃HP from the 4th June to the 16th of June. Vertical bars do not show error but standard deviation to the mean value.

Conclusions

We have presented atmospheric measurements at high resolution for concentrations and direct above-canopy fluxes of BVOCs for a Mediterranean downy oak forest.

High concentrations of isoprene have been observed, with daytime maxima ranging between 2-17 ppbv inside the forest and 2-5 ppbv above the top of the canopy. Isoprene concentrations showed a clear diurnal cycle with a daytime maximum and a minimum in the early morning and at night, respectively. Above the canopy, isoprene concentrations were about 40% lower than inside the canopy; this loss was attributed to physical processes such as mixing with isoprene-depleted air masses (or, conversely, the build-up of isoprene within the canopy). Isoprene fluxes at the O₃HP site were among the largest fluxes reported in the Mediterranean region, with mid-day maxima ranging between 2.0-9.7 mg m⁻² h⁻¹. Based on these measurements, an isoprene basal emission rate of 7.4 mg m⁻² h⁻¹ is recommended for downy oaks in this region for biogenic emission models. OxVOCs were abundant at the site with mean daytime concentration of 2.48, 1.35 and 0.42 ppbv for methanol, acetone and acetaldehyde respectively. Of these compounds, only methanol exhibited significant fluxes, indicating a primary source inside the canopy. Methanol fluxes featured maxima daytime values ranging between 0.20-0.63 mg m⁻² h⁻¹, i.e about 5 to 20 times lower than isoprene fluxes. No above-canopy fluxes of monoterpenes have been observed, and, as a result, ambient concentrations of monoterpenes were close to the detection limits. These observations are in agreement with a branch-level study, stating that *Q.pubescens* was a strong emitter of isoprene and weak emitter of monoterpenes (Genard et al. 2014). At the forest site of the O₃HP, where the isoprene emissions were high and the NO_x levels low, a small [MVK+MACR]-to-isoprene ratio has been observed (mean daytime value of 0.13±0.05). Up-ward fluxes of MACR and MVK indicated a production from isoprene throughout the forest canopy, but represented less than 3% of the isoprene flux. Further, no systematic deposition fluxes could be detected for either of the investigated compounds. Therefore, we conclude that intra-canopy processes had a minor effect on above-canopy fluxes.

Acknowledgements

We thank our colleagues for continuous support and discussion. We are grateful to the O₃HP team and especially to J.P. Orts and T. Gauquelin. We thank A. Bouygues for helping with the setup. This work is supported by the French National Agency for Research (ANR 2010 JCJC 603 01). We acknowledge the INSU (ChARMEx), ADEME, CNRS and CEA for supporting funding. The CEH contribution to the study was supported by the FP7 project ÉCLAIRE.

4. Conclusions et Nouveaux axes de recherches

A ce jour, les émissions de COVB ainsi que leur devenir sont des sources d'incertitudes majeures pour la modélisation de la pollution atmosphérique. Afin de réduire ces incertitudes, des données consolidées dans différents écosystèmes du monde sont nécessaires. Dans le cadre de la campagne CANOPEE, la forêt de l'O₃HP s'est révélée être un bon site d'étude en raison de sa végétation émettrice en COVB et représentative du bassin méditerranéen. Pendant la campagne de mesure intensive les teneurs de COVB et les flux d'émissions ont été mesurés à plusieurs niveaux : de la branche à la canopée. Les études en chambres ont permis l'étude des émissions à l'échelle du végétal et ainsi la meilleure compréhension des paramètres environnementaux et physiologiques de la plante qui régissent les émissions. Les données de flux au-dessus de la canopée ont permis de quantifier les flux de COVB sortant de la canopée et exportés vers la troposphère. Les résultats montrent que le chêne blanc est un fort émetteur d'isoprène, et un faible émetteur de méthanol et de monoterpènes. A l'échelle de la forêt les flux d'émissions d'isoprène ont été estimés à $7.2 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ en conditions standards.

Nos conclusions quant au faible impact des processus intra-canopée pour une forêt de type méditerranéen ont été également confrontées aux résultats issus des simulations du modèle uni-dimensionnel CACHE (Forkel et al., 2006). Les résultats du modèle sont brièvement présentés ci-dessous. Les flux sortant de la canopée de l'OHP ont été estimés à partir des taux d'émissions mesurés à l'échelle de la branche, selon deux configurations. Dans la première, les taux d'émission sont extrapolés à partir de la densité de la biomasse dans la forêt et de la hauteur de la canopée, mais sans prendre en compte les phénomènes de chimie ou de dépôt. Dans la seconde configuration, les réactions d'oxydation ainsi que la turbulence dans la canopée sont également prises en compte. Le rapport entre les deux estimations est représenté sur la FIGURE 3. 5. Comme il peut être observé, ce rapport est autour de 1.05 en milieu de journée, ce qui indique que la réduction des flux d'isoprène liée au processus intra-canopée est au maximum de 5% pendant les périodes horaires où l'isoprène est émis dans des quantités significatives. Ces résultats sont bien en accord avec les conclusions émises dans l'article présenté précédemment.

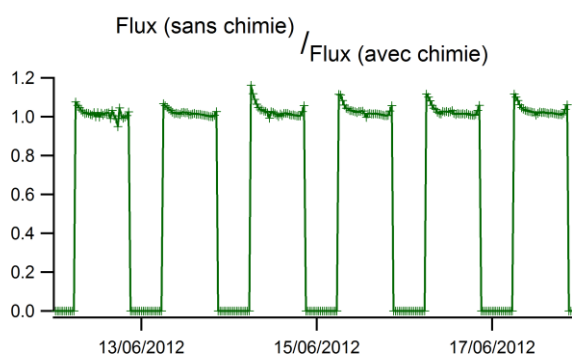


FIGURE 3. 5 Rapport entre les flux d'isoprène estimés par le modèle CACHE avec et sans la prise en compte des réactions chimiques intra-canopée (R. Forkel, KIT IMK-IFU, communication personnelle).

Par ailleurs, les données de flux d'isoprène mesurés à l'Observatoire de Haute Provence seront utilisées dans un travail de modélisation mené par le Centre d'Ecologie et d'Hydrologie à Edinburg. Toutes les séries de données de flux d'isoprène disponibles pour des forêts de chênes en Europe, seront compilés et les facteurs d'émission comparés. Cet exercice a pour but de regarder si la prise en compte de plusieurs jeux de données simultanément, améliore la sensibilité des modèles pour la

bonne représentation des variations des taux d'émissions.

Mise à part de la bonne représentation des flux nets d'émission d'isoprène par les modèles, la première campagne de mesure CANOPEE 1 ouvre le champ à de nouveaux axes de recherches.

Une des perspectives d'étude concerne la caractérisation chimique des premières générations de composés d'oxydation des COV biogéniques dans la phase particulaire. L'objectif de cette étude serait d'améliorer nos connaissances sur les processus très rapides de formation/oxydation des aérosols organiques secondaires issus des COV biogéniques.

L'étude de la « réactivité OH » dans la forêt de l'OHP est également au cœur de nos perspectives de recherche, car elle permet de mettre en évidence l'importance des composés non mesurés pour la chimie de l'atmosphère. Dans ce but, une deuxième campagne de mesure intensive, nommée CANOPEE 2, a eu lieu à l'OHP à l'été 2014, afin de mesurer la réactivité OH par la méthode la méthode comparative de réactivité (CRM) développée par (Sinha et al., 2008b). Les résultats de CANOPEE 2 seront directement présentés et comparés avec les résultats de cette première campagne dans le chapitre 5 de ce manuscrit.

CHAPITRE 4

CARACTERISATION DES COVB ET LEURS PRODUITS D'OXYDATION DANS UN SITE MARIN MEDITERRANEEN : CAS DU CAP CORSE.



Station atmosphérique du Cap Corse, située dans la commune d'Ersa. Photographie prise depuis le sommet d'une éolienne LSCE/IPSL François Dulac

Le chapitre suivant rassemble les résultats de la deuxième campagne « phare » de cette thèse : la campagne intensive ChArMEx SOP 2013. Dans un premier temps les objectifs de l'étude des COV biogéniques, dans le contexte plus général de la campagne ChArMEx, sont décrits. Par la suite une description succincte du site et des habitats naturels environnants est effectuée. Les conditions météorologiques et le régime atmosphérique pendant la campagne sont également présentés. Finalement, une caractérisation des COV biogéniques primaires et de leurs produits d'oxydation est effectuée.

Chapitre 4	151
1. Présentation de l'étude : Contexte et Objectifs	153
2. Description du site d'étude	154
2.1. La station du Cap Corse, « supersite » de ChArMEX SOP 2013	154
2.2. Géographie et climat du Cap Corse	154
2.3. Description des habitats naturels du Cap Corse	155
3. Matériel et Méthodes	158
4. Conditions météorologiques et dynamique de la couche limite atmosphérique	159
4.1. Météorologie : température, ensoleillement et vents	159
4.2. Dynamique de la couche limite	160
5. Niveaux des oxydants atmosphériques	161
5.1. Ozone	161
5.2. OH et radicaux peroxy	162
5.3. NO ₃	162
5.4. Durées de vie des COV pendant ChArMEX	163
6. Résultats : Analyse descriptive des données de COV	164
6.1. Présentation du jeu de données	164
6.2. Les composés primaires anthropiques	165
6.2.1. Niveaux	165
6.2.2. Variabilité diurne	166
6.2.3. Variations inter-journalières	166
6.3. Les COVB primaires (Isoprène et Monoterpènes)	168
6.3.1. Spéciation et niveaux	168
6.3.2. Variabilité diurne et dépendance à la lumière et à la température	171
6.3.3. Variabilité inter-journalière	172
6.4. Les composés oxygénés (COVO)	174
6.4.1. Niveaux	174
6.4.2. Variabilité diurne	176
6.4.3. Variabilité inter-journalière	179
7. Discussion	181
7.1. Contribution biogénique à la formation de COVO	181
7.1.1. Etude des régressions linéaires simples	182
7.1.2. Identification de facteurs communs	184
7.1.3. Quantification des sources biogéniques et anthropiques sur la formation d'acétone par régression multiple.	187
7.1.4. Quantification de la contribution des COVB à former des COVO par un exercice de modélisation.	189
7.2. Etude des relations entre COVB et leurs premiers produits d'oxydation	190
7.2.1. Relations entre Isoprène et ses produits d'oxydation de 1 ^{ère} génération : MVK et MACR	190
7.2.2. α - et β -pinène, nopinone et pinonaldéhyde	191
7.2.3. Age photochimique des COVB	192
7.2.4. Estimation de la part des COVB ayant réagi	195
7.3. Contribution de l'isoprène à la formation de HCHO.	197
8. Conclusions du Chapitre 4.	200

1. Présentation de l'étude : Contexte et Objectifs

Cette étude s'inscrit dans la problématique du programme ChArMEx (<https://charmex.lsce.ipsl.fr>), qui a pour objectif de mieux caractériser la pollution atmosphérique du bassin méditerranéen et de son pourtour pour en identifier les sources, les facteurs aggravant et les conséquences sur l'environnement à court et à long terme.

Loin de toutes sources anthropiques intenses, le Cap Corse est influencé par différentes masses d'air d'origines diverses. Elle reçoit des masses d'air d'origine marine mais aussi continentale, chargées en polluants anthropiques (en provenance de zone industrialisées), et naturels tels que les poussières désertiques (en provenance de l'Afrique du Nord).

La longue saison estivale, sèche et ensoleillée qui caractérise le climat régional, et la re-circulation des masses d'air dans le bassin occidental favorise également l'accumulation d'aérosols et de l'ozone (Millan et al., 1997). Ainsi, dans le cadre du programme ChArMEx, la station du Cap Corse a été conçue comme un observatoire de la pollution importée depuis les terres environnantes jusqu'au bassin méditerranéen occidental dans le but d'y étudier l'impact sur la qualité de l'air.

Mais la Corse, est aussi une île d'une extrême richesse végétale. Durant la longue période estivale, les conditions de fort ensoleillement et de températures élevées favorisent les émissions de COV biogéniques ainsi que les processus de photo-oxydation menant à la formation de composés oxygénés à courtes chaînes (MVK, formaldéhyde, acétone et de nombreux autres), d'ozone, et d'aérosols organiques secondaires. Afin de pouvoir évaluer l'impact du transport à longue distance et la pollution anthropique, il est donc primordial de bien caractériser en amont les émissions biogéniques locales et leur impact sur la qualité de l'air.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail dont les objectifs principaux sont les suivants :

- **Evaluer l'importance relative, en termes de concentrations, des COV biogéniques par rapport aux COV anthropiques**, dans un site éloigné des sources d'émission liées à l'activité humaine, et qui est donc représentatif de l'atmosphère « de fond » méditerranéenne
- **Comprendre les facteurs environnementaux régissant les émissions de COVB**
- **Estimer l'impact des COV émis par la végétation terrestre quant à la formation d'autres composés secondaires oxygénés.**
- **Evaluer l'étendue de l'oxydation des COVB dans les conditions de forte photochimie, caractéristiques de la région méditerranéenne.** La prise en compte de la part des COVB ayant déjà réagi avant la mesure permettra ainsi une meilleure estimation de leur contribution à la formation d'ozone. Le potentiel des COVB à former de l'ozone fera l'objet du Chapitre 5.

2. Description du site d'étude

2.1. La station du Cap Corse, « supersite » de ChArMEX SOP 2013

La station du Cap Corse, dans la commune d'Ersa (42°58.10'N, 9°22.49' E) a constitué le « supersite » de la campagne de mesure intensive ChArMEX SOP 2013. Située à une altitude de 516 m, sur le site des éoliennes du Cap Corse, la station est éloignée de toute source locale anthropique intense. Centuri, avec ces 218 habitants, est le village le plus proche, distant d'environ 1 km de la station. Plusieurs autres villages sont localisés en contrebas de la station : Morsiglia (148 hab.), Ersa (153 hab.), Rogliano (559 hab) et Tomino (153 hab). La station est située à une trentaine de kilomètres de la zone urbaine la plus proche, Bastia, et séparée de cette dernière par un massif montagneux, limitant ainsi le transport de polluants vers la zone d'étude.

2.2. Géographie et climat du Cap Corse

La Corse est une île française longue de 180 km, large au maximum de 85 km. C'est l'île de la méditerranée occidentale la plus haute, avec une altitude moyenne de 568 m et plus d'une centaine de sommets dépassant les 2000 m. Le climat est méditerranéen, caractérisé par un fort ensoleillement et une sécheresse estivale, contrastant avec de fortes précipitations au printemps et en automne. L'importance du relief de l'île induit de forts contrastes topographiques et donc climatiques, avec la présence d'un second type de climat de type alpin en altitude. A l'extrémité septentrionale de l'île, se trouve le Cap Corse, une presqu'île, appelée souvent « l'île dans l'île », et qui s'étend au nord sur près de 40 km de long et 10 à 15 km de large. Cette dorsale montagneuse culmine à *La Cime di e Follicie* à 1322 m d'altitude. Le Cap Corse est balayé par de nombreux vents, fréquemment par le *Libecciu*, vent régional du (sud)-ouest, sec et parfois violent (FIGURE 4. 1). Ainsi, c'est un lieu qui a été anciennement privilégié pour l'installation de moulins à vents. La station du Cap Corse, situé dans la commune d'Ersa à 516 m d'altitude, constitue désormais un des plus grands parcs d'éoliennes en France.



FIGURE 4. 1 (gauche) : Image satellite de la Corse et de ses reliefs. Le Cap Corse est entouré en rouge. (droite) Distribution des vents à Ersa du 06 juin 2012 au 06 juin 2013 (données issues de la base de données CharMEX).

En plus des vents synoptiques (résultant des conditions météorologiques de grande échelle), il convient de prendre en compte la circulation locale de l'air. En effet, de par son relief tourmenté, le site du Cap Corse peut être sous l'influence de brises de pentes. Le jour, il connaît des vents anabatiques (vents ascensionnels le long d'un relief dû au réchauffement de celui-ci), et la nuit, des vents catabatiques (vent gravitationnel produit par le poids d'une masse d'air froide dévalant un relief). Sa proximité de la côte, permet aussi à des brises de mer de s'installer- ceci d'autant plus que le vent

synoptique est faible. Toutefois, sur le site d'Ersa, les effets de brise de mer sont généralement atténués en raison de l'altitude élevée du site.

2.3. Description des habitats naturels du Cap Corse

La Corse contraste avec les autres îles de la Méditerranée par son aspect verdoyant, lié à l'importance de sa couverture forestière. Du fait de son insularité et de la diversité de ces paysages, la Corse compte presque 3000 espèces végétales dont 5% d'endémiques strictes. Elle est divisée en trois « sylvoécorégions », découpage réalisé par l'Inventaire Forestier National et basé sur des facteurs biogéographiques déterminant la production forestière et la répartition des grands types d'habitats forestiers. Le Cap Corse (dont fait partie le Cap Corse) est une région côtière comprise dans le département de la Haute-Corse (FIGURE 4. 2). C'est la seule région de l'île qui est non-cristalline, d'où son appellation de Corse schisteuse. Avec une superficie avoisinant les 110 000 hectares, la forêt occupe un peu plus de la moitié de la surface totale de la Corse orientale, tandis que les landes couvrent environ 1/3 de la superficie.

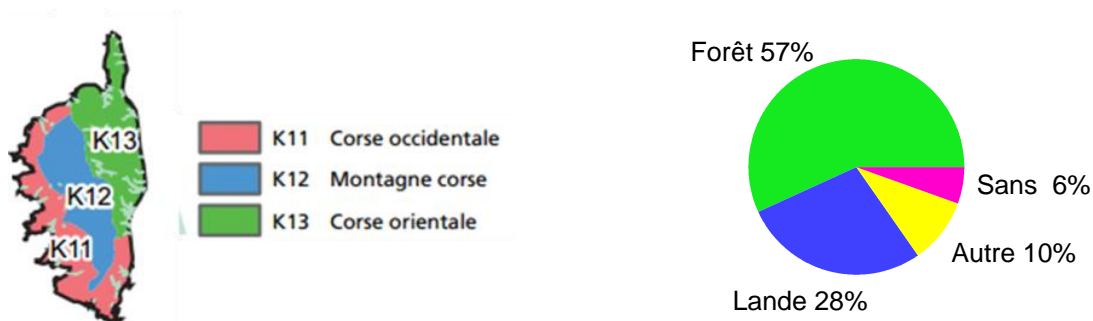


FIGURE 4. 2 (gauche) Sylvoécorégions corses (droite) Catégorie de forêts par surface en Corse orientale

Les différentes familles de formation végétale (bois, landes et terrains agricoles) de la Corse sont représentées sous forme de cartographie, FIGURE 4. 4. L'ensemble des formations végétales représentent 87.4% de la couverture du sol en Haute-Corse. Le taux de boisement de la région du Cap Corse (31.8%) est un peu inférieur à celui du département de Haute-Corse (37.7%) et nettement inférieur à celui de l'île (46%) (Inventaire Forestier National, 2006). En effet, le manteau forestier est quasi-inexistant sur l'extrémité nord du Cap, qui est couvert d'un maquis ras. Les forêts se trouvent essentiellement sur les versants d'exposition nord ou au creux des vallées. Elles sont principalement composées de taillis de chêne vert (78%), avec un peu de chêne-liège et de châtaignier. Les autres peuplements forestiers sont les maquis à cistes (ou à myrte dans les parties littorales), l'arbousier, le pin maritime ou le châtaignier sur les coteaux. Sur le site des éoliennes à Ersa la végétation est principalement dominée d'un maquis bas, mais les peuplements forestiers sont à proximité et peuvent ainsi influencer les concentrations de COVB observées sur le site.

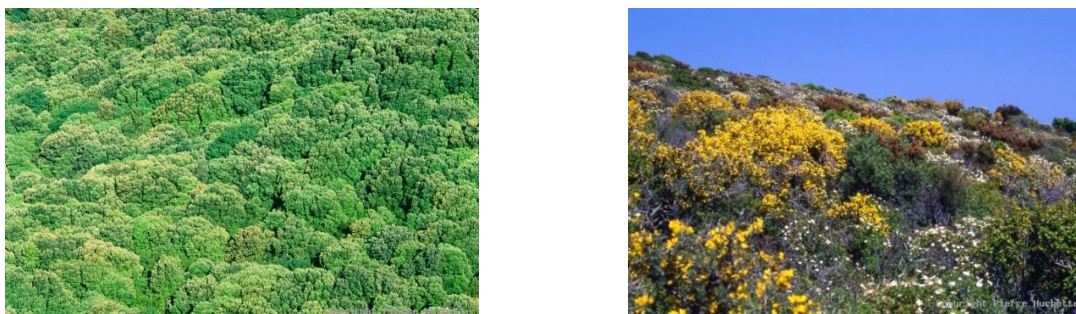


FIGURE 4. 3 (gauche) Forêt de chênes verts au Cap Corse (droite) Maquis de genêts, bruyères et cistes de Montpellier, Pointe du Cap Corse © P. Huchette

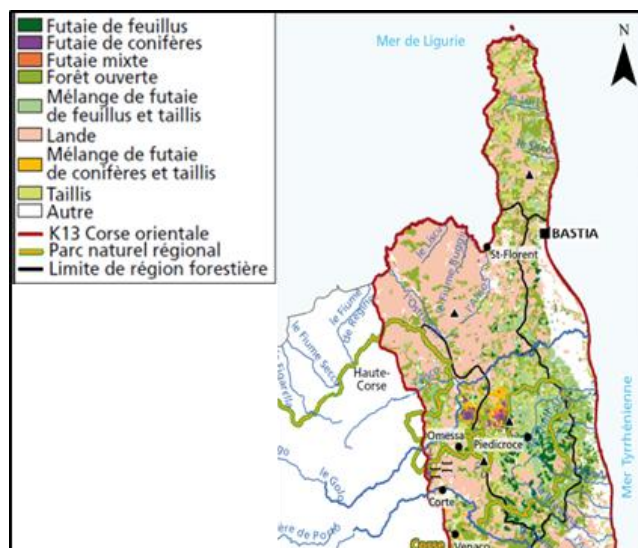


FIGURE 4. 4 Cartographie des formations végétales en Corse Orientale. (Source : Inventaire National Forestier)

A notre connaissance, parmi les milliers d'espèces végétales du Cap Corse, moins d'une trentaine d'entre elles ont déjà été étudiées pour leurs émissions en COVB. Ces espèces sont représentées dans le TABLEAU 4. 1, en fonction de l'intensité de leur taux d'émissions d'isoprénoides. Les gammes des taux d'émissions sont extraites de la revue de Owen et al., (2001) qui synthétise les résultats issus des études en chambre d'enfermement réalisées dans la commune de Cirat en Espagne, à Castelporziano, Italie ou à Montpellier, France.

TABLEAU 4. 1 Gamme des taux d'émissions de COVB pour une sélection de plantes méditerranéennes. Les taux d'émissions sont issus de Owen et al., 2001.

	Isoprène	α -Pinène	β -Pinène	Camphène	Sabinène	Myrcène	α Terpinène	Limonène	γ -Terpinène
<i>Erica arborea</i> L.	C								
<i>Arbutus unedo</i> L.		A	A	A	A	A		A	A
<i>Olea europaea</i> L.		A							
<i>Pistacia lentiscus</i> L.		B						A	
<i>Juniperus phoenicea</i>		C	A	A	A	A	A		
<i>Erica multiflora</i> L.	C	A	A		A	A		A	
<i>Myrtus communis</i> L.	D	B	A		A				
<i>Lavandula stoechas</i> L.		B		A					
<i>Cistus salviifolius</i> L.		A						B	
<i>Juniperus oxycedrus</i>	A	C	A	A	A		A		
<i>Phillyrea angustifolia</i>		A	A		A	A			
<i>Salix cinerea</i> L.	D								C
<i>Populus nigra</i> L.	D								
<i>Ditrichia viscosa</i> L.		A							
<i>Nerium oleander</i> L.		A	A		A				
<i>Spartium junceum</i> L.	C	A	A	A	A	A	A		
<i>Buxus sempervirens</i>	C								
<i>Brachypodium</i>		B		A				A	
<i>Dorycnium</i>		A						A	
<i>Quercus ilex</i>	B	C	C	A	C	C	B		

Taux d'émission : $0 < A < 0.1$, $0.1 < B < 0.5$, $0.5 < C < 20$, $20 < D$ ($\mu\text{g g}_{\text{matière sèche}}^{-1} \text{h}^{-1}$)

Il peut être observé que la grande majorité des espèces corses étudiées sont émettrices de plusieurs terpenoïdes à la fois. Parmi les COVB les plus émis, on distingue, l'isoprène, l' α - et le β -pinène, la sabinène, le myrcène, le Δ -3-carène, le limonène et le γ -terpinène. Certaines de ces espèces végétales émettent cependant d'autres composés supplémentaires (non représentés

dans le TABLEAU 4. 1) tels que le linalool, l' α -phellandrène, le cinéole, l' α -terpineol, l' α -thujène, l' α -fenchène, le cis- et trans-ocimène, le thymol et le camphor. Toutes les espèces étudiées, à l'exception d'*Erica arborea* L. et *Populus nigra* L., sont émettrices de monoterpènes, et notamment d' α -pinène. Toutefois, les taux d'émissions de monoterpènes sont généralement assez faibles ($<0.5 \mu\text{g gmatière sèche}^{-1} \text{ h}^{-1}$). A l'opposé, parmi les émetteurs d'isoprène on distingue plus de moyens ou forts émetteurs ($>1 \mu\text{g gmatière sèche}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Il est toutefois important de garder en mémoire qu'il s'agit ici d'un échantillon réduit de plantes émettrices, ne représentant pas la globalité des émissions pouvant impacter les concentrations observées au Cap Corse.

3. Matériel et Méthodes

La campagne de mesure intensive SOP (Spécial Observation Period) a eu lieu du 12 juillet au 8 août 2013. Les méthodes de mesure et d'analyse des données sont présentées en détail dans le Chapitre II de ce manuscrit.

Brièvement, trois chromatographes en lignes et un PTR-ToF-MS ont permis la mesure de nombreux COV (hydrocarbures et oxygénés) en continu. La méthode de Hantzsch a été utilisée pour la mesure continue du formaldéhyde. Des échantillons d'air ont été prélevés sur cartouche toutes les 3 heures puis analysés en différé par GC-MS. Au total, près d'une centaine de composés ont pu être détectés.

Le Tableau 4.3 récapitule les COV mesurés pendant la campagne qui font l'objet d'étude de ce chapitre, ainsi que les techniques analytiques qui leur sont associés.

TABLEAU 4. 2 Instruments déployés pour la mesure des COV pendant la campagne ChArMEX, SOP.

COV mesurés faisant l'objet d'étude de ce chapitre	Instrument	Laboratoire	Résolution temporelle (min)	LD (ppt)	Incertitude
acétylène, isoprène	GC-FID	LSCE	30	80	20%
α -pinène, limonène, β -pinène	GC/FID-MS	EMD	90	10	LD/3 +10%
MVK	GC/FID-FID	EMD	90		LD/3 +10%
α - et γ -terpinène, camphène,	Cartouches	EMD	180	5	LD/3 +10%
<i>m/z</i> 33: Méthanol <i>m/z</i> 45: Acétaldéhyde <i>m/z</i> 47: Acide formique, <i>m/z</i> 59: Acétone, <i>m/z</i> 61: Ac. acétique +glycolaldéhyde (GLYAL), <i>m/z</i> 69: isoprène (ISOP), <i>m/z</i> 73: Méthylglyoxal (MGLYOX) <i>m/z</i> 75 Ac. propionique+ hydroxyacétone (HYAC) <i>m/z</i> : 137 Somme Monoterpènes	PTR-ToF-MS	EMD	10	15-20	LD/3 +10%
Formaldéhyde	AL-4021	LSCE	<0.5	130	LD/3 +15%

Préalablement à l'analyse des données de COV acquises pendant la SOP, une description des conditions météorologiques et de la dynamique atmosphérique sur le site d'Ersa sera effectuée afin de mieux appréhender les variabilités diurnes des concentrations de gaz.

4. Conditions météorologiques et dynamique de la couche limite atmosphérique

4.1. Météorologie : température, ensoleillement et vents

Les conditions météorologiques rencontrées pendant la campagne ChArMEx sont caractérisées par des températures élevées allant de 20 à 30°C et un ciel dégagé, peu nuageux, avec un rayonnement maximal moyen de 650 W m⁻².

Les conditions les plus favorables (fortes températures, ciel dégagé et vents faibles) ont été observées les journées du 26, 27 et 28 juillet, et du 2 au 5 août. Une seule journée de mauvais temps a été observée, celle du 29 juillet, caractérisée par une diminution des températures, de fortes averses et des vents forts.

Tout au long de la campagne, les vitesses de vents ont montré une grande variabilité. Ainsi, les journées les plus ventées, le vent a atteint les 12 m s⁻¹, tandis que les journées les plus stables, les vents ne dépassaient pas les 3 m.s⁻¹ (FIGURE 4. 5). Les vents synoptiques, majoritairement en provenance du secteur sud-ouest ont fait que le site du Cap Corse a été pendant de nombreux jours, sous l'influence de masses d'air marines. C'est le cas en particulier des journées du 12 au 19, du 23 au 26 juillet et du 4 au 6 août, journées pendant lesquelles la direction du vent est restée constante (FIGURE 4. 5, encadré bleu).

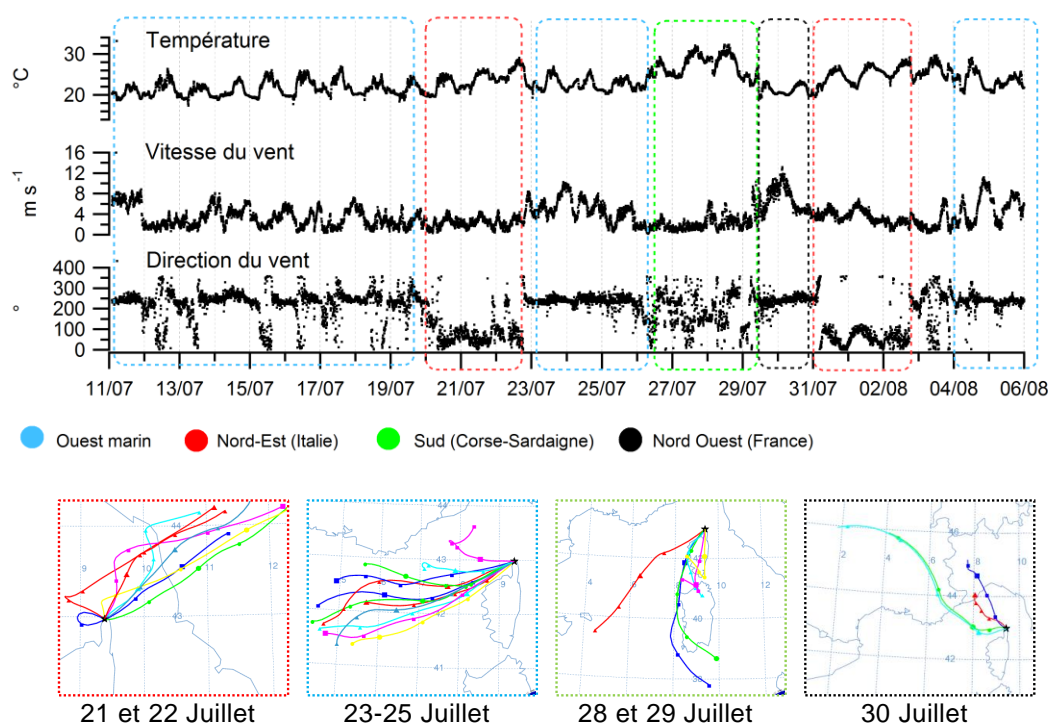


FIGURE 4. 5 *Haut* : Température, vitesse et direction des vents enregistrés à 4 m au-dessus du sol, sur la station d'Ersa. *Bas* : Retro-trajectoires issues du modèle NOAA HYSPLIT MODEL- Durée des trajectoires : 24 heures. 1 trajectoire/6h.

Toutefois, par changement des conditions synoptiques (modification de la pression atmosphérique à grande échelle), des événements avec des origines de masses d'air plus contrastées, ont pu être observées. Ainsi, les masses d'air étaient en provenance directe du nord de l'Italie les 21, 22 et 31 juillet, ainsi que le 1^{er} et 2 août (encadré rouge, FIGURE 4. 5); et en provenance du sud de la France la journée du 30 juillet (encadré noir).

Finalement, les journées du 26 au 29 juillet, le vent était plutôt en provenance du secteur Sud. On remarquera toutefois, que ces deux journées, la vitesse du vent est très faible, et que la direction du vent varie, tournant entre les secteurs est, sud et ouest (FIGURE 4. 5). Les irrégularités du relief, les contrastes terre-mer et les éventuels phénomènes de brises thermiques pourraient être à l'origine des modifications dans la direction du vent.

La période du 26 au 29 juillet, est une période qui présente un intérêt tout particulier pour notre étude. La combinaison des températures élevées et des masses d'air ayant traversé toute la Corse (et la Sardaigne) avant d'arriver sur le site de mesure, devrait favoriser la mesure de teneurs élevées en COVB et produits d'oxydation.

4.2. Dynamique de la couche limite

Afin d'estimer la structure et la hauteur de la couche limite atmosphérique au-dessus du Cap Corse, les transitions dans le contenu en aérosol ont été étudiées à l'aide des mesures du LIDAR aérosol, situé à Bastia, et déployé par le Laboratoire d'Aérologie (FIGURE 4. 6).

La première transition dans le contenu en aérosols représente la couche limite marine (CLM), peu épaisse et donc assez basse. Elle présente une variabilité diurne, avec une hauteur d'environ 300 m au-dessus du niveau de la mer la nuit, et de plus de 500 m le jour. Un second gradient dans le contenu en aérosol peut être observé à une altitude supérieure à 1000 m mais ne présente pas de variabilité diurne.

La particularité de la station de mesure, située à 516 m d'altitude, réside dans le fait qu'elle se situe à la limite de couche limite marine. En fonction des conditions météorologiques, elle peut se trouver à l'intérieur ou à l'extérieur de celle-ci. Il est probable que durant le jour, en raison de la hauteur plus élevée de la CLM, ainsi que des vents anabatiques, le site soit généralement à l'intérieur de celle-ci. En revanche, il est envisageable que certaines nuits, la station de mesure soit au-dessus de la couche limite.

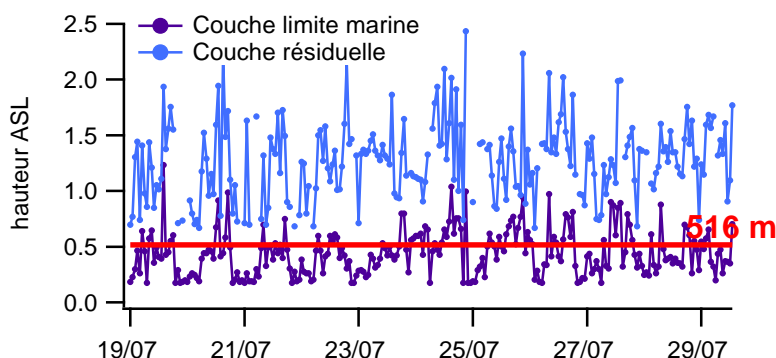


FIGURE 4. 6 . Hauteur des couches atmosphériques représentées par les transitions dans le contenu en aérosols (ASL : km above sea level). Résultats des données du LIDAR situé à Bastia. (Source : Jean-Leon, Laboratoire d'Aérologie).

5. Niveaux des oxydants atmosphériques

5.1. Ozone

Les niveaux d'ozone enregistrés pendant la campagne présentent des valeurs particulièrement élevées, avec une moyenne sur toute la période de 67 ± 2 ppbv et des valeurs maximales dépassant les 80 ppbv. On remarque que ces niveaux sont supérieurs aux niveaux déjà élevés d'autres sites méditerranéens (FIGURE 4. 7), en particulier en comparaison avec des sites situés à basse altitude (site côtier, vallée, plaines). La situation géographique de la station de mesure explique ces niveaux particulièrement élevés. En effet, il est connu à ce jour que dans des sites de fond, les concentrations d'ozone augmentent fortement avec l'altitude dans les premiers kilomètres de la troposphère (Brönnimann et al., 2000; Chevalier et al., 2007; Zaveri et al., 1995).

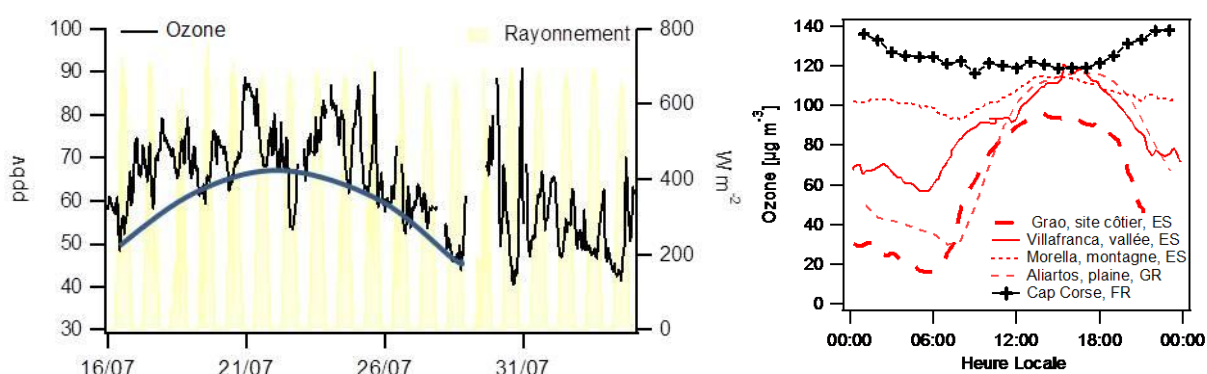


FIGURE 4. 7 *Gauche* : Séries temporelles des teneurs en ozone (ppbv) mesurées sur le site du Cap Corse, du 16 juillet au 05 août 2013 (source : François Gheusi, Laboratoire d'Aérodologie). *Droite* : Cycle diurne moyen de l'ozone ($\mu\text{g m}^{-3}$) sur différents sites en Espagne (en juillet 1996), en Grèce (moyenne sur les mois de juillet-août de 1996-1999) et au Cap Corse (été 2013). Ce graphique a été produit à partir des données de la campagne ChArMEx et des graphiques publiés par Kalabokas and Repapis, (2004) et Millán et al., (2000).

La dynamique du site permet aussi d'appréhender la variabilité diurne de l'ozone. Habituellement, la combinaison de la production photochimique d'ozone le jour associée à l'importance du dépôt de l'ozone la nuit dans la couche limite nocturne plus basse (vitesse de dépôt $\sim 5 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$), fait que les concentrations d'ozone présentent des teneurs faibles la nuit et élevées le jour. Cette variabilité diurne « classique » est illustrée sur la FIGURE 4. 7, pour les cas du site côtier de Grao en Espagne, la plaine d'Aliartos en Grèce ou bien encore la vallée de Villafranca en Espagne.

Sur le site d'Ersa, l'ozone montre une tendance inverse, avec les teneurs en ozone généralement plus importantes la nuit et plus faibles le jour. Cette variabilité « opposée » souvent observée en montagne s'explique par les mouvements de vents liés à l'orographie du site (Chevalier et al., 2007). De jour, le site est sous l'influence de vents anabatiques. L'air en provenance du bas de la montagne (pauvre en ozone car en basse altitude) atteint progressivement le site d'Ersa (à 516 m). De plus, au cours du transport anabatique, les masses d'air s'appauvrissent probablement en ozone en raison du dépôt sur la végétation. De jour, l'air du site des éoliennes est donc dilué par des masses d'air moins chargées en ozone. Compte tenu de la hauteur de la couche limite marine nocturne à priori plus basse, il est possible que le site récupère de l'ozone qui proviendrait de la couche supérieure (couche résiduelle ou troposphère libre).

Notons finalement l'augmentation des concentrations d'ozone pendant la période du 17 au 25 juillet (tracé bleu, FIGURE 4. 7), probablement liée à un apport longue distance depuis les continents.

5.2. OH et radicaux peroxy

Les radicaux hydroxyles OH et peroxyes totaux ($RO_2^* = HO_2 + RO_2$) ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre de masse à ionisation chimique (Kukui et al., 2008).

Les concentrations des radicaux hydroxyles sont illustrées FIGURE 4. 8. La concentration moyenne des radicaux hydroxyles en milieu de journée (10-16 h) est de $7.4 \pm 2.3 \times 10^6 \text{ molec. cm}^{-3}$ tandis que les valeurs maximales (observées entre 11 h et 14 h) atteignent les $1.5 \times 10^7 \text{ molec. cm}^{-3}$. Ces niveaux élevés, caractéristiques de la région méditerranéenne en période estivale, témoignent des conditions de forte photochimie, conduisant à l'oxydation rapide des composés présents dans l'atmosphère.

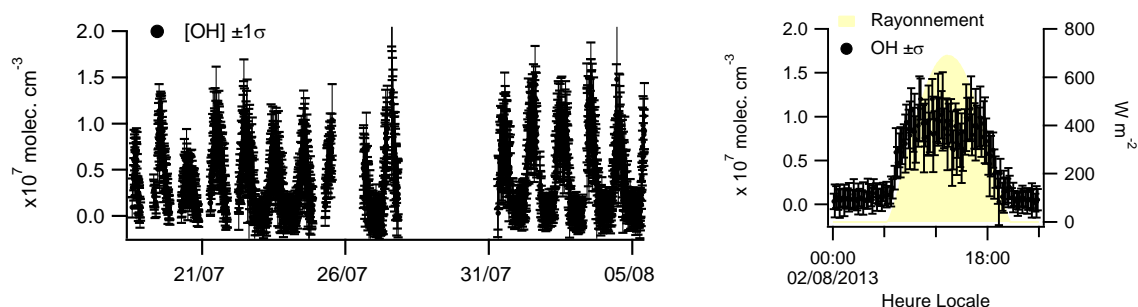


FIGURE 4.8 *Gauche* : Série temporelle des concentrations des radicaux hydroxyles mesurés par SMIC. *Droite* Concentrations OH et rayonnement solaire le 02 août 2013. (Les données des radicaux OH sont préliminaires, source : A.Kukui, LPC2E)

Les données préliminaires de HO_2 et RO_2 pendant la campagne ChArMEx indiquent quant à elles un ratio HO_2/RO_2 d'environ 0.4 le jour (communication personnelle, A.Kukui). Ces données restent encore à valider, mais sont toutefois en accord avec d'autres études, ayant mesuré des ratios de 0.5 dans un site forestier des Etats-Unis (Navarro et al., 2011), et des ratios entre 0.3-0.6 dans une zone côtière du Sud de l'Espagne (Andrés-Hernández et al., 2013).

5.3. NO_3

Les radicaux NO_3 , puits nocturnes des COV, n'ont pas été mesurés pendant la campagne CharMEx. Toutefois, en s'appuyant sur des mesures effectuées par le passé dans des environnements similaires, leurs niveaux peuvent être estimés.

Des mesures de NO_3 ont été effectuées sur le site marin de Finokalia, en Crète en été 2001 (Vrekoussis et al., 2004). Pour des niveaux de NO_2 proches de ceux du Cap Corse (valeurs moyennes 0.4 ppbv dans les deux cas), les niveaux de NO_3 mesurés à Finokalia étaient de 4.5 ppt en moyenne la nuit.

Compte tenu des similarités des deux sites, cette valeur de 4.5 pptv sera utilisée comme concentration moyenne nocturne pour le site du Cap Corse, afin de pouvoir évaluer la réactivité nocturne des COVB.

5.4. Durées de vie des COV pendant ChArMEx

Basé sur les niveaux moyens des oxydants atmosphériques OH, O₃ et NO₃ pendant la ChArMEx, ainsi que sur les constantes de photolyse, les durées de vie des COV étudiés dans la suite du Chapitre ont été calculées et sont présentées dans le TABLEAU 4. 3.

TABLEAU 4. 3 Durées de vie des COVB et leurs produits d'oxydation, calculées pour les conditions de la campagne CharMEx.

Durée de vie moyenne en Corse, à l'été 2013.		
	Moyenne (JOUR) ^a	Moyenne (NUIT) ^b
COVB		
Limonène	10 min	10 min
Isoprène	22 min	2.8 h
β-pinène	27 min	53 min
α-pinène	31 min	20 min
α-Terpinène	3 min	4 min
γ-Terpinène	13 min	24 min
Camphène	42 min	1.5 j
methanol	2 j	2.2ans
Produits des COVB		
Pinonaldéhyde	53 min	5.2J
Méthacroléine (MACR)	1.2 h	4.8J
Methyl vinyl cétone (MVK)	1.7 h	1.3J
Nopinone	2.6 h	
Acétaldéhyde	2.3 h	7.0J
Methylglyoxal	2.2 h	3.2 ANS
Glycolaldéhyde	3.4 h	
Formaldéhyde	2.6*h	0.5AN
Hydroxyacétone	12.3 h	
Acide formique	3.4 j	
Acétone	15 j	
Isobutane	1-2 j	<1 an
Propane	1-2 j	
Acétylène	1-2 j	<1 an
Ethane	6 j	<1 an

^a Pour OH=7.4*10⁶ moléc. cm⁻³ (moyenne entre 10-16 h), NO₃= 0 pptv; O₃= 67 ppbv

^b Pour OH=0 moléc. cm⁻³, NO₃=4.5 pptv; O₃=67 ppbv

*puit majoritaire: photolyse

On remarque que dans les conditions de forte photochimie de la Corse en période estivale, les COV biogéniques ont des durées de vie très courtes, de l'ordre de quelques minutes à quelques dizaines de minutes.

6. Résultats : Analyse descriptive des données de COV

6.1. Présentation du jeu de données

Plus de 50 COV différents ont été mesurés pendant la campagne ChArMEx. Ces composés peuvent être regroupés en 3 catégories principales: les COV biogéniques, les COV anthropiques et les composés oxygénés. Les composés biogéniques regroupent tous les terpenoïdes, tandis que les composés anthropiques comprennent des hydrocarbures primaires (alcane, alcènes et composés aromatiques) exclusivement issus de l'activité humaine. Finalement, les composés oxygénés (carbonyles et alcools) rassemblent un grand nombre de composés, dont les sources sont essentiellement secondaires (précurseurs biogéniques et anthropiques).

La FIGURE 4. 9, représente la part relative de chacune de ses 3 catégories pendant la campagne ChArMEx. On observe une prépondérance des composés carbonylés, qui représentent près de 70% des concentrations de COV mesurés. Les composés biogéniques constituent une part relativement faible de l'ordre de 6%. Il est toutefois important de noter ici qu'uniquement les isoprenoïdes ont été classés dans la famille des composés biogéniques. Le méthanol par exemple, qui peut aussi être émis par la végétation terrestre a été regroupé avec les oxygénés. Finalement les hydrocarbures anthropiques (éthane, acétylène, propane, benzène ...) représentent une part relative de 25%.

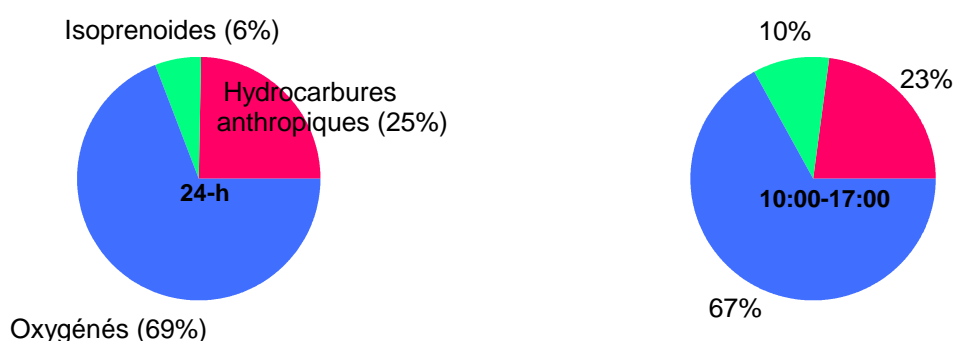


FIGURE 4. 9 Part relative des composés biogéniques, anthropiques et oxygénés du 12 au 30 juillet 2013 au Cap Corse (gauche) calcul réalisé à partir des moyennes sur l'ensemble des données (droite) et sur les données de jour.

Dans la suite de l'étude, l'intérêt sera porté sur les COV biogéniques primaires, ainsi que sur une sélection de composés oxygénés à courte chaîne pouvant être issus de précurseurs biogéniques. De plus, certains composés anthropiques seront utilisés comme traceurs de la pollution importée sur le site de mesure. Tous ces composés sont représentés dans le TABLEAU 4. 4.

TABLEAU 4. 4 Liste des 24 COV sélectionnés pour cette étude

Composés biogéniques	Composés Oxygénés	Traceurs Anthropiques
Isoprène (ISOP)	Méthanol	CO
α -Pinène	Pinonaldéhyde (PINA)	Acétylène
β -Pinène	Méthacroléine (MACR)	Ethane
Limonène	Méthyl vinyl cétone (MVK)	Propane
		Acétonitrile
α -Terpinène	Nopinone (NOPI)	
γ -Terpinène	Acétaldéhyde	
Camphène	Méthylglyoxal (MGLYOX)	
	Glycolaldéhyde (GLA)	
	Formaldéhyde (HCHO)	
	Hydroxyacétone (HYAC)	
	Acide formique	
	Acétone	

6.2. Les composés primaires anthropiques

6.2.1. Niveaux

Quatre hydrocarbures non-méthaniques, ainsi que les oxydes d'azote (NO_x) et monoxyde de carbone (CO) ont été utilisés comme traceurs de la pollution anthropique. En raison de leur forte réactivité chimique et de leur source principalement liée au trafic automobile, les oxydes d'azote ont servis de témoins des sources de pollution locales. D'autre part, les hydrocarbures légers, ainsi que le monoxyde de carbone ont été utilisés comme traceurs de la pollution anthropique à plus longue-distance. En effet, de par leur faible réactivité (~40 jours pour l'éthane, ~2 mois pour l'acétylène et le CO), ces composés peuvent se retrouver en concentration abondante même à distance des sources.

Les statistiques descriptives des niveaux enregistrés sont présentées dans le TABLEAU 4. 5.

TABLEAU 4. 5 Statistiques descriptives des niveaux (pptv) observés pour les traceurs anthropiques.

	Moyenne	Médiane	Max	90 ^{ème} centile	10 ^{ème} Centile
Acétylène¹	90	82	254	141	51
Ethane²	898	898	1595	1107	693
Propane¹	175	154	761	281	81
Isobutane²	48	42	114	64	30
CO (ppbv)³	115	122	168	141	110
NO⁴	89	63	2300	204	<50
NO₂	469	371	5100	840	182

*statistiques calculées à partir des mesures : ¹ GC-FID (LSCE). ²GC-FID-FID (EMD), ³Picarro (LSCE), ⁴chemiluminescence (LaMP)

Les niveaux moyens d'oxydes d'azote sont de 560 pptv, et ne dépassent que rarement les 1000 pptv. Des pics de NO_x sont observés exceptionnellement (FIGURE 4. 10), en particulier lorsque les masses d'air sont en provenance du secteur sud, et traversent alors des sources d'émission anthropiques, comme les axes de circulation et les villages à proximité de la station (cas du 27 juillet). Néanmoins, dans la grande majorité des situations, la station est sous influence marine, et l'impact des sources locales anthropiques est très faible.

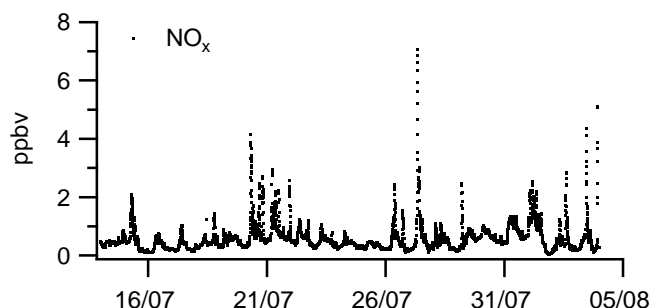


FIGURE 4. 10 Séries temporelles des oxydes d'azote.

De même, les hydrocarbures anthropiques sont restés dans la gamme basse des niveaux habituellement enregistrés dans des sites ruraux. A titre d'exemple, l'acétylène a varié entre 50 et 250 pptv, et le monoxyde de carbone entre 110 et 170 pptv. Usuellement, les niveaux d'acétylène, sont

proches des 3000 pptv dans des zones rurales et des 50-100 pptv dans des site de fond marin (Kanakidou et al., 1988). Concernant le monoxyde de carbone, une concentration moyenne de 170 ± 27 ppbv a été mesurée dans un site forestier sous influence urbaine en Grèce centrale (Gros et al., 2002), et des concentrations entre 76-170 ppbv sur le site marin de Finokalia en Grèce (B.Bonsang, données non publiées).

En conclusion, l'ensemble des traceurs anthropiques étudiés, ont témoigné d'une atmosphère faiblement impactée par des sources de pollution anthropique.

6.2.2. Variabilité diurne

Les profils journaliers de l'acétylène et du monoxyde de carbone sont représentés sur la FIGURE 4. 11. Les valeurs moyennes horaires mesurées sur la durée de la campagne pour l'acétylène vont de 84 à 100 pptv, soit un ratio maximum/minimum égal à 1.2. De manière analogue, le ratio maximum/minimum des valeurs moyennes de CO est égal à 1.1. Dans les deux cas, la variabilité diurne de ces composés est insignifiante.

Ce manque de variabilité diurne, suggère que le monoxyde de carbone est principalement émis par une source anthropique primaire et non pas par photo-oxydation de composés organiques durant la journée, comme il a pu être observé auparavant pour d'autres sites ruraux méditerranéens (Gros et al., 2002). Finalement, il met en évidence le faible puit photochimique de ces deux composés, en raison de leur faible réactivité atmosphérique.

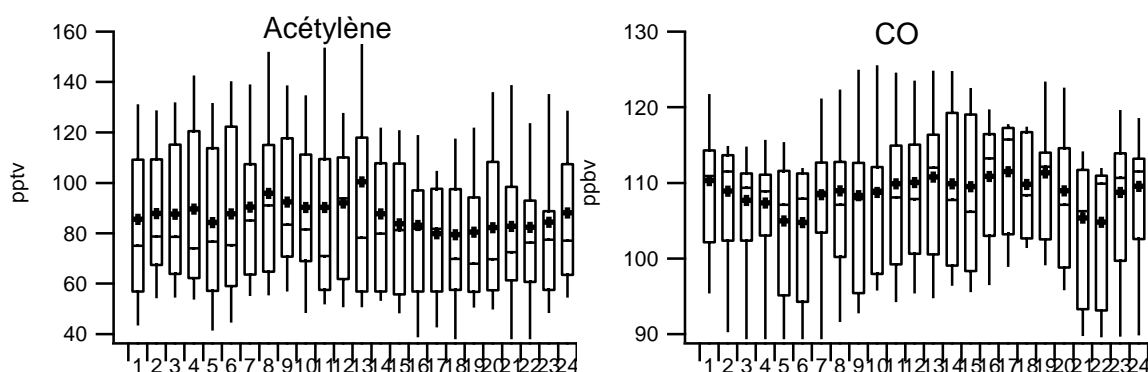


FIGURE 4. 11 Profils journaliers de l'acétylène et du monoxyde de carbone

6.2.3. Variations inter-journalières

Les séries temporelles des données de monoxyde de carbone, et acétylène ainsi que du carbone suie sont représentés FIGURE 4. 12. Le carbone suie (BC pour « black carbon » en anglais), émis dans l'atmosphère principalement par la combustion est utilisé ici comme un traceur de la source primaire anthropique de CO. La covariance entre le signal du CO et du noir de carbone va aussi dans le sens de la production primaire de CO, ce qui appuie le fait que ce dernier peut être utilisé comme traceur de la pollution anthropique.

Des niveaux relativement plus élevés par rapport aux niveaux de fond ont été observés pendant la période du 17 au 25 juillet pour tous les hydrocarbures légers et le CO. Les niveaux d'acétylène et de CO ont atteint les 230 pptv et 160 ppbv, contre des niveaux de fond de 50 pptv et 90 ppbv, respectivement. Il est intéressant de noter que cet évènement coïncide avec l'augmentation des concentrations d'ozone (ce chapitre, section 5), laissant penser que cette augmentation est due à un évènement de transport longue distance depuis des sources continentales plus polluées. Pour les

journées entre le 20 et le 23 juillet, les masses d'air sont en provenance directes de l'Italie (FIGURE 4. 12, encadré rouge), et pourraient éventuellement expliquer l'augmentation des niveaux en composés anthropiques. Néanmoins, les concentrations d'anthropiques primaires, et d'ozone, s'élèvent dès le 17 juillet, alors que le site est sous l'influence de masses d'air marines du secteur ouest. Les rétro-trajectoires calculées ne permettent pas à elles seules de relier cet évènement « anthropique » à l'origine des masses d'air. La raison pour laquelle les niveaux des composés anthropiques et de l'ozone augmentent simultanément n'est donc pas encore clairement établie.

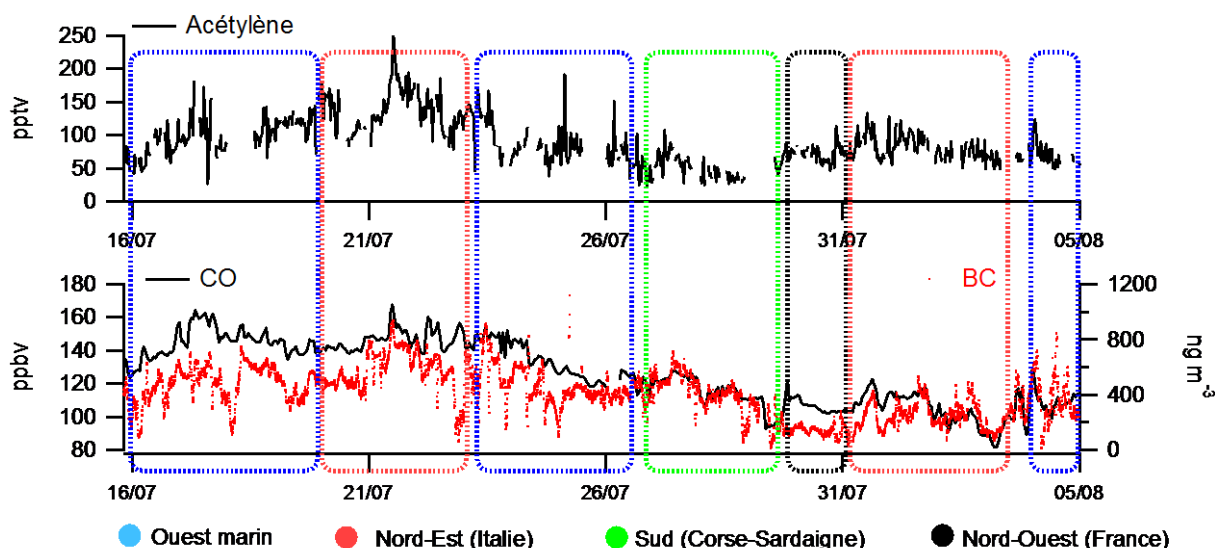


FIGURE 4. 12 Série temporelle de l'acétylène, et du monoxyde de carbone. (Encadré rouge : import continental, encadré vert : niveau de fond)

Le terme d'épisode « anthropique » sera utilisé dans la suite de l'analyse pour décrire la période du 17 au 25 juillet. Ce terme est toutefois à nuancer, dans le sens où les niveaux des composés anthropiques demeurent dans la gamme des concentrations typiques de sites de fond ou de sites ruraux faiblement impactés par la pollution anthropique.

Notons également que les niveaux de ces traceurs restent bas lorsque le site est sous l'influence du secteur sud de la Corse et de la Sardaigne, ce qui suggère que le site est peu impacté par les émissions liées à l'activité anthropique des deux îles.

6.3. Les COVB primaires (Isoprène et Monoterpènes)

6.3.1. Spéciation et niveaux

Sept composés de la famille des terpenoïdes ont été détectés et quantifiés au Cap Corse. Les principaux indicateurs statistiques concernant leurs niveaux sont présentés dans le TABLEAU 4. 6.

TABLEAU 4. 6 Statistiques descriptives des niveaux (pptv) observés pour les composés organiques volatils biogéniques

	Moyenne 24h	Moyenne 10 -17 h	Max	90 ^{ème} centile	10 ^{ème} centile
Isoprène ¹	140	341±204	1134	541	0
Monoterpènes (MT) ²	407		2224	1069	6
β-Pinène ³	148±136	265±102	478	348	5
α –Pinène ⁴	134±81	182±64	359	241	20
α-Terpinène ⁵	73±94	131±110	594	173	3
Limonène ⁵	59±51	92±45	223	126	3
Camphène ⁵	35±39	49±41	223	82	2
γ-Terpinène ⁵	8±9	12±11	56	20	0

*statistiques calculées à partir des mesures :¹ GC-FID (LSCE), ² PTR-ToF-MS (EMD), ³GC-FID-MS (EMD), ⁴GC-FID-MS (EMD), ⁵cartouches (EMD)

La concentration moyenne des COVB totaux pendant la campagne ChArMEx est de 600±670 pptv. Ces concentrations montrent une grande amplitude entre le jour et la nuit. Ainsi les niveaux moyens de COVB totaux en milieu de journée sont de 1335 ±538 pptv, contre 47±30 pptv la nuit.

Les COVB les plus abondants sont l'isoprène (341 ppbv, moyenne de jour), suivi par les composés de la famille des monoterpènes : β-pinène (265 pptv), α-pinène (182 pptv), α-terpinène (131pptv), limonène (92 pptv), camphène (49 pptv) et γ-terpinène (12 pptv).

L'isoprène, l' α- et le β-pinène représentent à eux trois, plus de 70% des terpenoïdes mesurés (FIGURE 4. 13). En effet, ce sont les composés majoritairement émis par la végétation méditerranéenne (voir TABLEAU 4. 1). En plus de leurs fortes émissions par la végétation, ils font partie des isoprenoïdes les moins réactifs vis-à-vis des radicaux OH et ont tendance à s'accumuler (sur des courtes périodes) dans l'atmosphère. D'autres composés plus réactifs, tels que l'α-terpinène et le limonène, disparaissent très rapidement après leur émission, d'où les plus faibles concentrations observées.

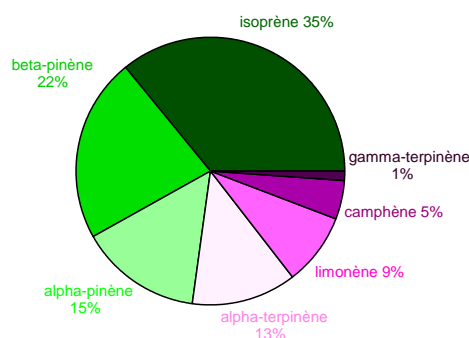


FIGURE 4. 13 Composition des COVB au Cap Corse pendant la campagne CHARMEX-2013

La FIGURE 4. 14 présente une comparaison entre les valeurs moyennes des terpenoïdes mesurés pendant la campagne ChArMeX SOP sur le site du Cap Corse de jour (10-17 h), et les moyennes relevées dans différents sites ruraux méditerranéens en période estivale ou printanière.

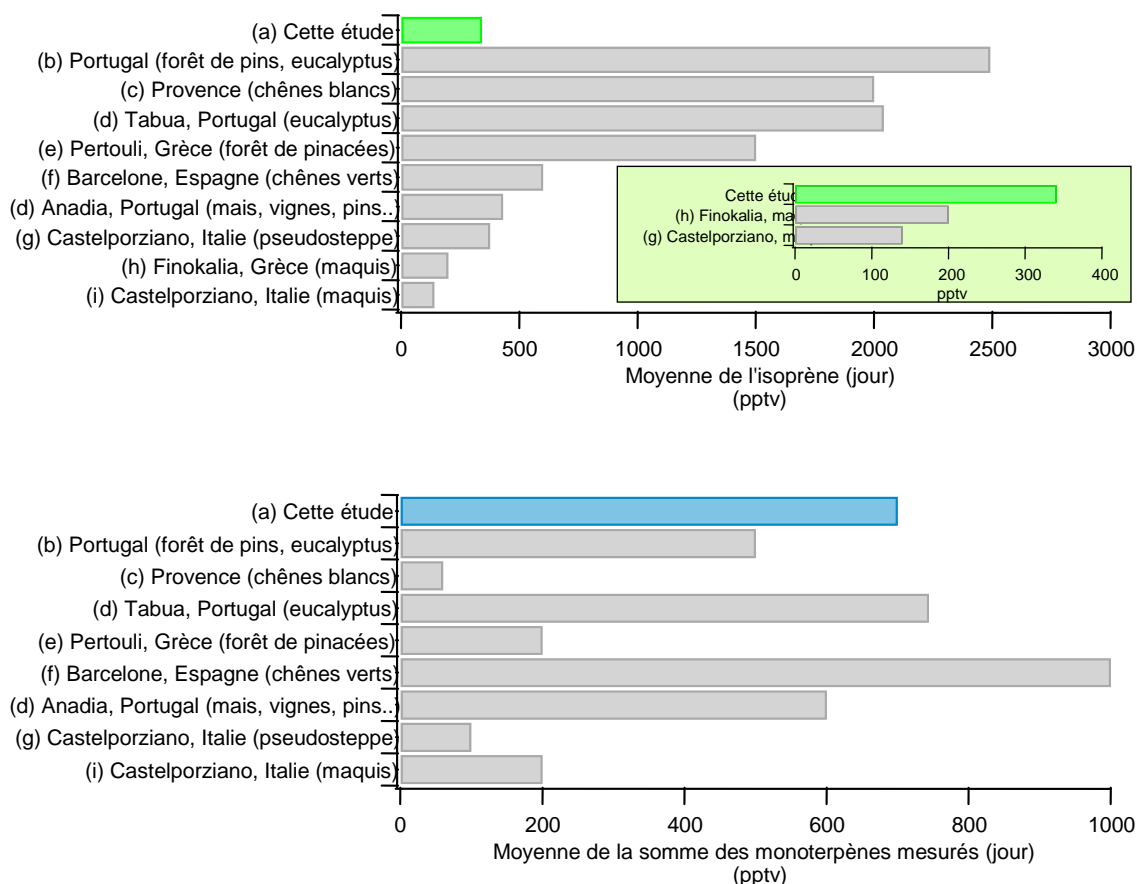


FIGURE 4. 14 Valeurs moyennes diurnes (~10-17 h) d'isoprène et de la somme des monoterpènes mesurés sur différents sites ruraux méditerranéens. Graphique construit à partir des données des sources suivantes : (a) Cette étude, (b) Pio et al., 2001, (c) Kalogridis et al. 2014, (d) Cerqueira et al., 2003 (e) Harrison et al., 2001, (f) Seco et al., 2011, (g) Kalabokas et al., 1997, (h) Liakakou et al., 2007, (i) Davison et al., 2009

Tout comme sur le site d'Ersa au Cap Corse, les sites de Castelporziano en Italie et de Finokalia en Crète sont constitués principalement de maquis, formation végétale caractéristique des régions au climat méditerranéen. Ainsi, les niveaux d'isoprène moyens mesurés sur les trois sites sont du même ordre de grandeur. Avec une moyenne de jour égale à 341 ± 204 pptv pendant la campagne ChArMeX, les concentrations d'isoprène au Cap Corse sont néanmoins légèrement supérieures aux concentrations mesurées dans le site marin de Finokalia en été 2004 (moyennes de jour 120-230 pptv). En effet, la Crète étant une île plus aride et moins verdoyante que la Corse, l'activité photosynthétique de sa végétation et donc le potentiel d'émission des COV, sont plus faibles, particulièrement en été. De manière générale, les concentrations d'isoprène observées au-dessus des écosystèmes de maquis sont trois à cinq fois plus faibles que celles observées dans des forêts plus denses, plus hautes et plus vertes, comme les forêts de chêne blanc (*Quercus pubescens*) en Provence, d'eucalyptus (*Eucalyptus Globulus*) au Portugal ou de pinacées (*A. Borisii-regis*) dans le nord-ouest de la Grèce (Cerqueira et al., 2003; Harrison et al., 2001; Kalogridis et al., 2014a; Simon et al., 2005).

En comparaison aux autres sites méditerranéens étudiés, le site d'Ersa fait partie des sites fortement émetteurs en monoterpènes, et cela en raison de la présence de nombreuses plantes aromatiques (myrte, cyste, bruyères, romarin, thym etc.) dans le maquis entourant le site. Les concentrations des monoterpènes totaux observés sont comparables à celles des forêts d'eucalyptus au Portugal, ou de chênes verts en Espagne (FIGURE 4. 14). Il est aussi intéressant de remarquer que tandis que les concentrations en α -pinène sont proches de celles mesurées dans différents écosystèmes méditerranéens (forêts d'eucalyptus en Espagne, pseudo-steppe au Portugal), les niveaux de β -pinène sont bien supérieurs à tous les autres sites étudiés (TABLEAU 4. 7). Ces niveaux élevés de β -pinène pourraient bien s'expliquer par la présence de forêts de chênes verts en contrebas du site, connus pour être de forts émetteurs de cette molécule (TABLEAU 4. 1).

Parmi les différents écosystèmes méditerranéens en question, c'est uniquement au Cap Corse que l' α -terpinène a été détecté et quantifié, et ce dans des concentrations comparables à l' α - et au β -pinène. Sachant que l' α -terpinène est un composé extrêmement réactif dans l'atmosphère (quelques minutes seulement), il semblerait que les émetteurs de ce composé se trouvent à une distance très proche de l'endroit de l'échantillonnage. Le fait que l' α -terpinène n'a pas été mesuré ailleurs n'indique pas une absence d'émission dans les autres sites méditerranéens, mais révèle plutôt la difficulté de sa mesure en raison des contraintes analytiques liées à ses niveaux de concentration faibles.

TABLEAU 4. 7 Concentrations moyennes diurnes (pptv) de différents monoterpènes spéciés et mesurés sur différents sites méditerranéens.

		α -Pinène	β -Pinène	Limonène	1-8 Cinéol	Trans-ocimène	Camphène	α -Terpinène	γ -Terpinène
a	Maquis (Cap Corse)	182±64	265±102	92±45	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	49±41	131±110	12±11
b	pins, eucalyptus (Portugal)	130	18°	60	120	260	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>
c	chênes blanc et érables (Provence)	48	<i>n.d</i>	9	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	<15	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>
d	Eucalyptus (Tabua, Portugal,)	190	160	30	260	<i>n.d</i>	20	33	<i>n.d</i>
d	maïs, vignes, pins (Anadia, Portugal)	180	130	40	11	<i>n.d</i>	29	57	<i>n.d</i>
e	pinacées (Pertouli, Grèce)	<100	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	<100	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>
g	pseudo-steppe (Castelporziano Italie)	68-142	15-50	89-150	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>

6.3.2. Variabilité diurne et dépendance à la lumière et à la température

Les profils journaliers de l'isoprène sont représentés FIGURE 4. 15. L'isoprène présente une variabilité caractéristique des émissions biogéniques, avec des valeurs minimales (< 50 pptv) pendant la nuit, suivies d'une hausse démarrant à l'aube (vers 7h00) et augmentant progressivement pour atteindre des valeurs maximales en milieu d'après-midi (entre 13h00 et 16h00). Le maximum des concentrations est suivi d'une diminution rapide, puis d'une diminution plus lente après 22h. Cette augmentation immédiate des concentrations d'isoprène au lever du soleil, suggère que les sources d'émission sont locales.

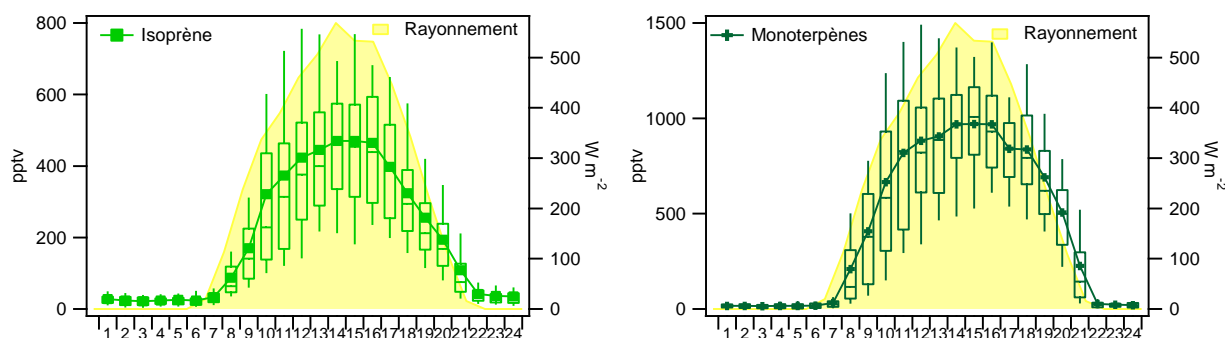


FIGURE 4. 15 Profils journaliers de l'isoprène, des monoterpènes sous forme de boîte à moustache

De nombreuses études ont montré des niveaux de monoterpènes plus élevés la nuit que le jour. A titre d'exemple, des concentrations nocturnes de monoterpènes élevées ont été observées sur le site de maquis à Castelporziano, ainsi que la forêt de pinacées dans le Péloponnèse (Harrison et al., 2001, Kalabokas et al., 1997). Dans les deux cas, les auteurs ont expliqué ces fortes concentrations nocturnes par la poursuite des émissions la nuit par des plantes possédant des structures de stockage, ainsi que la suppression du mélange vertical lié à la destruction de la couche limite atmosphérique la nuit. Ce phénomène n'est pas observé sur le site du Cap corse, probablement car la nuit le site est souvent au-dessus de la couche limite marine. Au contraire, les monoterpènes montrent une variabilité diurne quasi-identique à celle de l'isoprène (FIGURE 4. 15).

La similitude des profils journaliers de l'isoprène et des monoterpènes, représentée aussi par la très bonne corrélation entre les deux composés (FIGURE 4. 16) indique une source commune et une dépendance similaire aux paramètres environnementaux régissant leurs émissions.

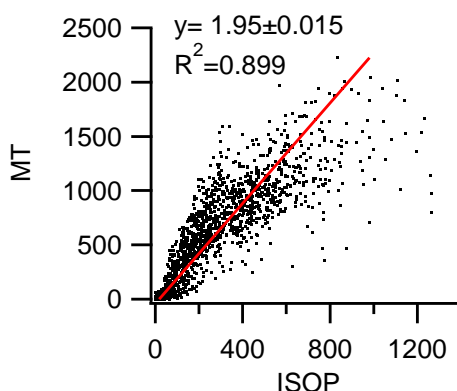


FIGURE 4.16 Droite de régression entre les concentrations en monoterpènes totaux et les concentrations d'isoprène (jeu de données exhaustif)

La variabilité diurne des niveaux d'isoprène et de monoterpènes s'explique principalement par les variations diurnes de température et de rayonnement (FIGURE 4. 17). En effet, les concentrations d'isoprène et monoterpènes montrent une corrélation positive avec le facteur de température C_T (R^2 de 0.61 et 0.37 respectivement). La plus faible corrélation des monoterpènes avec le facteur de température en comparaison avec l'isoprène est due aux données correspondant à des températures supérieures à 29°C. Il semblerait en effet, que lors de périodes particulièrement chaudes ($T > 29^\circ\text{C}$) associées à des périodes sèches, le potentiel d'émission des monoterpènes diminue. Cette observation est en accord avec de nombreuses autres études, ayant montré que les monoterpènes sont plus sensibles que l'isoprène aux situations de température élevées, et que leur émissions ont de manière générale tendance à diminuer en cas de stress thermique et/ou hydrique (Kleist et al., 2012, Loreto et al., 1998, Llusà and Peñuelas, 1998). Une légèrement meilleure corrélation est obtenue pour l'isoprène et les monoterpènes lorsque les facteurs de température et de rayonnement C_L (figure c et f). Les coefficients de détermination des droites de régression de l'isoprène et des monoterpènes passent alors de 0.61 à 0.65 et de 0.37 à 0.44 respectivement.

Au vu de ces observations, il peut être conclu que l'isoprène et les monoterpènes sont issus d'une source locale et biogénique, et que l'intensité de cette source biogénique est directement liée à la température et dans une moindre mesure à l'ensoleillement

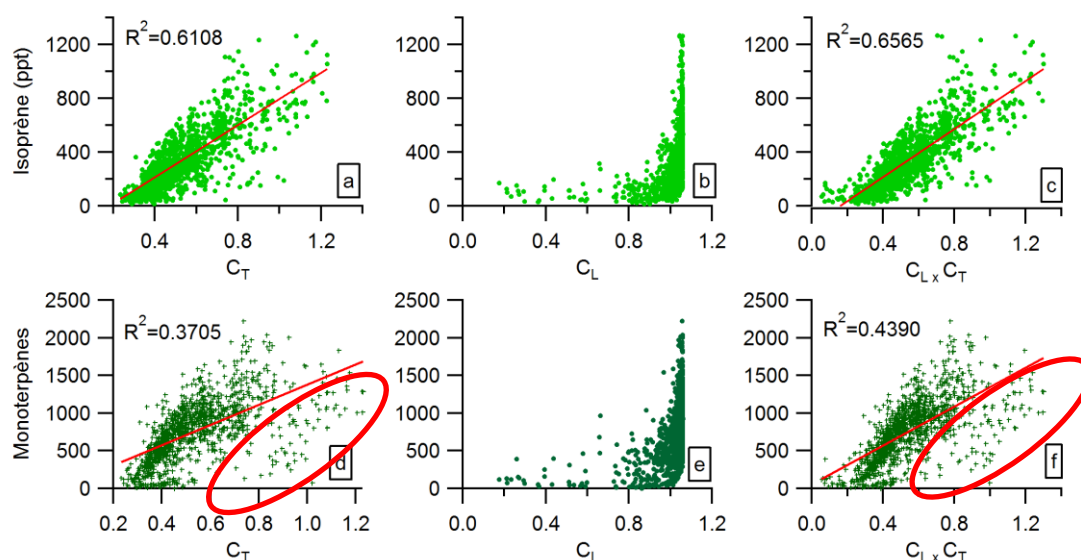


FIGURE 4. 17 Droites de régression entre les concentrations d'isoprène et le facteur de lumière C_L , de température C_T et la combinaison de ces deux facteurs $C_L \times C_T$. Idem pour les monoterpènes

6.3.3. Variabilité inter-journalière

Comme il a été montré dans le paragraphe précédent, les concentrations de COVB sont principalement dépendantes de la température et de l'ensoleillement. Ainsi, la variabilité inter-jour de ces composés s'explique en grande partie par les variations inter-jour de ces deux paramètres météorologiques. En considérant l'ensemble du jeu de données, deux journées, le 27 et 28 juillet, se distinguent par une augmentation de la température et des concentrations en COVB (et au contraire des niveaux de fond pour les traceurs anthropiques). Le terme d'épisode « biogénique » sera utilisé dans la suite de l'analyse pour décrire la période du 27 au 29 juillet.

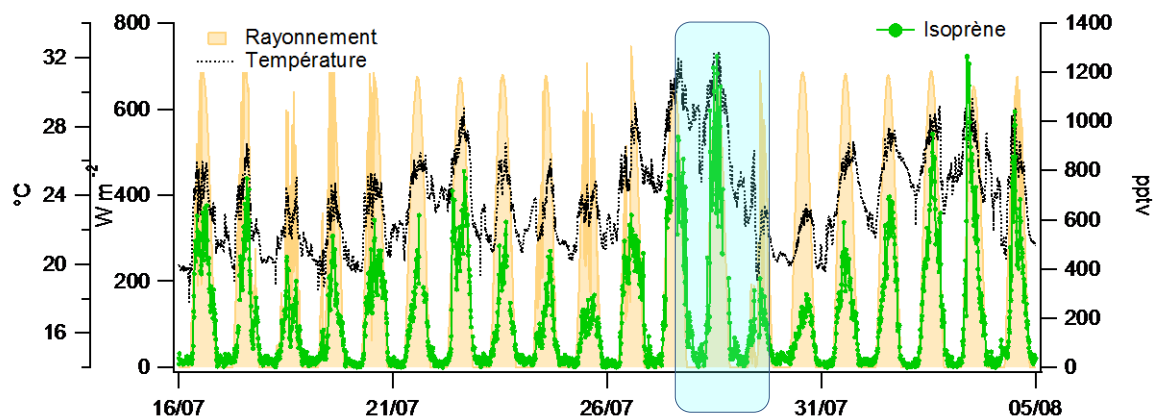


FIGURE 4. 18 Série de données des concentrations d'isoprène avec la température de l'air et le rayonnement

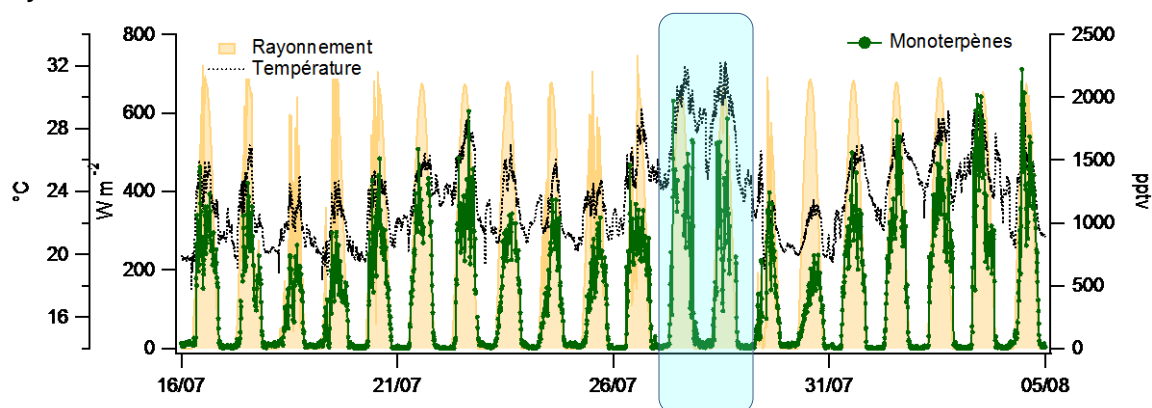


FIGURE 4. 19 Série de données des concentrations de la somme des monoterpènes (bas) avec la température de l'air et le rayonnement.

D'autres paramètres environnementaux, tels que la vitesse et la direction des vents sont à considérer afin d'appréhender les variabilités observées sur le site d'Ersa. Effectivement, il est important de rappeler que le Cap Corse, constitue une bande étroite de terre dans la mer, balayée en continu par de l'air marin. L'air au-dessus du Cap Corse est constamment dilué par des masses d'air plus pauvres en COVB. Cette dilution des COVB par l'air marin est illustrée dans FIGURE 4. 20, où l'on peut voir se dessiner une tendance de diminution des teneurs en COVB avec l'augmentation du vent.

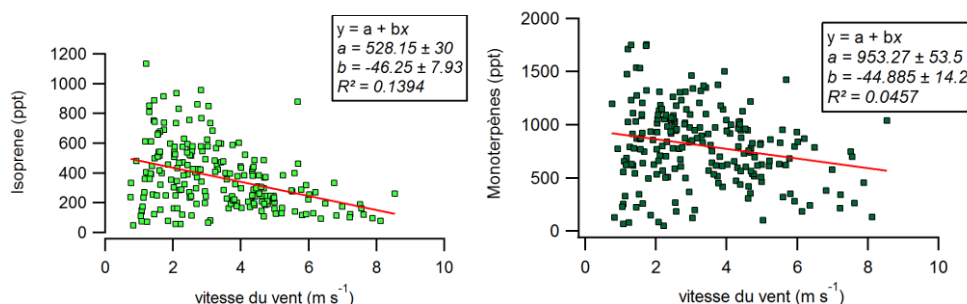


FIGURE 4. 20 Concentrations d'isoprène (droite) et monoterpènes (gauche), en fonction de la vitesse du vent.

Finalement, il est important d'indiquer que seuls les paramètres météorologiques locaux régissent les variations de COVB. En effet, en raison des courtes durées de vie des terpenoïdes ($\tau < 30$ minutes le jour) dans les conditions de forte photochimie observées tout au long de la campagne, leurs niveaux sont indépendants de l'origine des masses d'air et du transport longue-distance.

6.4. Les composés oxygénés (COVO)

6.4.1. Niveaux

Les composés oxygénés constituent la famille majoritaire de COV au Cap Corse, soit près de 70% des COV totaux mesurés. De par leur faible réactivité avec les oxydants atmosphériques, et donc leurs durées de vie relativement longues (quelques jours pour l'acide formique et le méthanol, environ un mois pour l'acétone), les COVO ont tendance à s'accumuler dans l'atmosphère, ce qui explique leurs niveaux qui sont souvent élevés même en région de fond.

Les statistiques descriptives des niveaux observés pour une sélection de composés oxygénés sont présentées dans le TABLEAU 4. 8 et sous forme de graphique, FIGURE 4. 21.

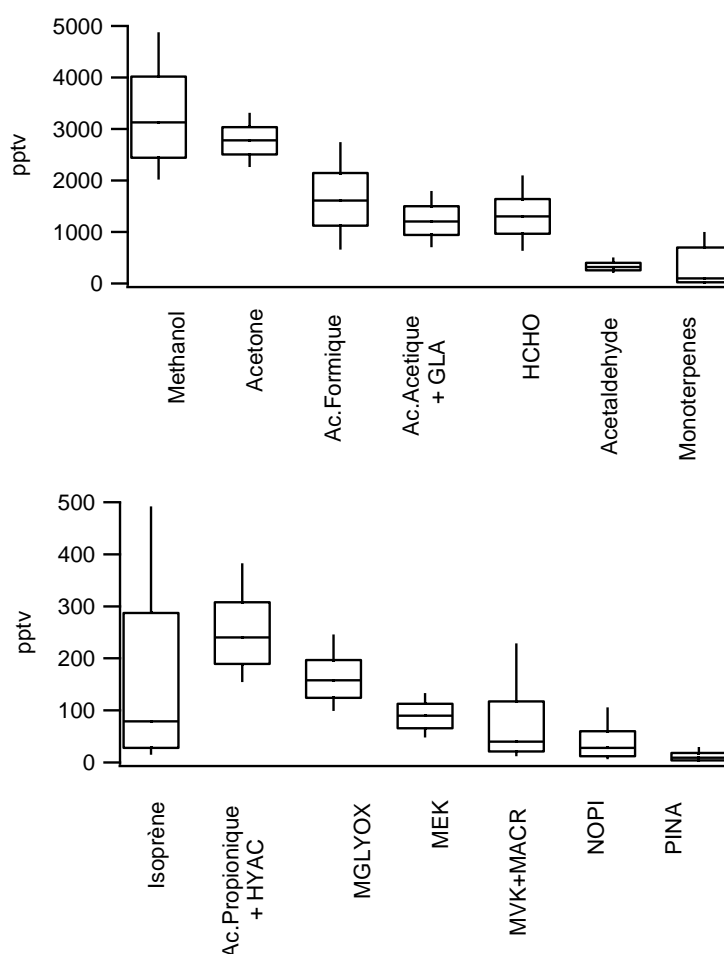


FIGURE 4. 21 Boîtes à moustache symbolisant les valeurs de concentration comprises entre le 25ème et le 75ème percentile, les valeurs extrêmes (10ème et 90ème percentile) ainsi que la médiane. Les calculs ont été effectués sur l'ensemble du jeu de données.

TABEAU 4. 8 Statistiques descriptives des niveaux (pptv) observés pour une sélection de COV oxygénés.

	Moyenne 24-h	Médiane 24-h	Max	90 ^{ème} centile	10 ^{ème} centile
Méthanol ¹	3140	2990	6828	4519	1970
Acétaldéhyde ¹	329	314	769	497	187
Acide formique ¹	1550	1485	4000	2575	636
Acétone ¹	2563	2604	4078	3207	1794
Ac.Acétique + GLA ¹	1152	1133	2500	1716	636
HCHO ²	1410	1318	3261	2700	478
MVK+MACR ¹	91	44	670	238	0
MVK ³	72	54	321	145	31
Nopinone ¹	45	29	349	103	0
Pinonaldéhyde ¹	13	9	86	30	0
Methylglyoxal ¹	166	157	467	253	0
Hydroxyacétone+ac.propionique ¹	245	230	672	370	0

*statistiques calculées à partir des mesures : ¹ PTR-ToF-MS (EMD), ² Hantzsch- AeroLaser AL-4021 (LSCE), GC/FID-FID (EMD).

On remarque que les trois COVO les moins réactifs présentent les concentrations les plus élevées. Le méthanol présente une concentration moyenne de 3.1 ppbv, l'acétone de 2.6 ppbv et l'acide formique de 1.5 ppbv. L'acétaldéhyde, qui est plus réactif, présente des niveaux un ordre de grandeur plus bas (330 pptv en moyenne). Les produits d'oxydation de première génération des COVB, c'est-à-dire la MVK, MACR, nopinone, et pinonaldéhyde présentent des concentrations moyennes de l'ordre de quelques dizaines de pptv, mais atteignent des concentrations de l'ordre de quelques centaines de pptv les journées les plus chaudes, propices aux émissions de COV et à la photo-oxydation de ces derniers.

Les teneurs de méthanol, acétone et acétaldéhyde sont comparées avec celles mesurées en période estivale ou printanière sur les sites de Montseny en Espagne, Castelporziano en Italie, Finokalia en Grèce et en Provence sur la FIGURE 4. 22. Ces trois composés sont dans le même ordre de concentrations dans les différents sites étudiés, ce qui illustre le fait que les niveaux des composés oxygénés au Cap Corse sont caractéristiques des régions rurales méditerranéennes. Néanmoins, les concentrations les plus élevées sont observées à Castelporziano et Montseny, possiblement à cause de la proximité de sources anthropiques pouvant contribuer à la production de composés oxygénés. En effet, le site de Castelporziano, situé à une vingtaine de kilomètres de Rome, et le site de Montseny, situé à environ 60 km de Barcelone, sont sous l'influence régulière de panaches urbains (Kalabokas et al., 1997; Seco et al., 2011). Les niveaux plus faibles observés au Cap Corse sont éventuellement le résultat d'une contribution plus faible de la source anthropique en comparaison avec les deux autres sites en question.

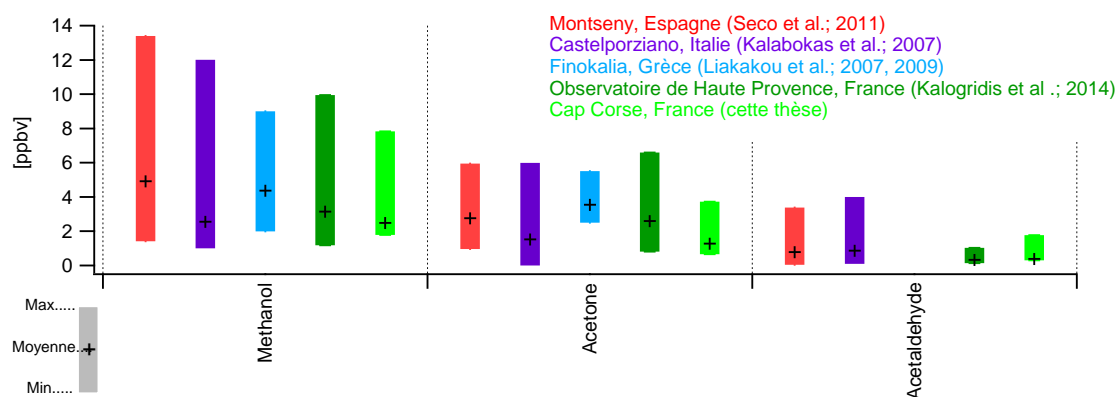


FIGURE 4.22 Comparaison des niveaux moyens, maximum et minimum de méthanol, acétone et acétaldéhyde dans cinq sites méditerranéens ruraux différents.

6.4.2. Variabilité diurne

Les profils journaliers des COVO moyennés sur l'ensemble du jeu de données sont représentés FIGURE 4. 23. L'ensemble de ces composés montre un schéma diurne, avec des niveaux en moyenne plus faibles la nuit et plus élevés le jour. Trois facteurs différents permettraient d'expliquer cette variabilité. Le premier serait lié à un changement dans la direction des vents à cause de phénomènes de brise thermique. Le second serait en lien avec la dynamique diurne de la couche limite atmosphérique qui pourrait par exemple augmenter l'importance du dépôt la nuit. Le troisième serait finalement lié à des processus de production (primaire ou secondaire) et de consommation chimique.

Toutefois, il est à noter qu'aucun des composés en question, n'a été fortement corrélé ou anti-corrélé avec les changements de direction du vent local. De plus, comme il a été discuté plus tôt, le manque de variabilité diurne dans la hauteur de la couche limite a pour conséquence que les composés soient mélangés dans un volume égal le jour et la nuit. Il semblerait donc, que cette variabilité diurne soit plutôt liée à des processus de production et/ou de consommation des COVO. La source biogénique permettrait expliquer les niveaux de COVO plus élevés le jour, soit par une émission directe de ces composés par la végétation, soit plus probablement par les niveaux plus élevés la journée des précurseurs photochimiques.

L'amplitude des cycles diurnes, définie comme le $(90^{\text{ème}} - 10^{\text{ème}} \text{ centile}) / \text{moyenne}$, a été calculée pour chacun des composés à partir des valeurs moyennes horaires (TABLEAU 4. 9). Il est intéressant de noter que ce sont les composés les plus réactifs qui montrent les plus grandes amplitudes diurnes. Les premiers produits d'oxydation de l'isoprène, de l' α - et β -pinène, soit la somme MVK+MACR, la pinonaldéhyde, et la nopinone voient leurs concentrations augmenter d'un facteur 3-4 entre la nuit et le jour. D'autres composés réactifs, comme l'acétaldéhyde, le méthylglyoxal et le formaldéhyde affichent une amplitude significative, de l'ordre de 50-70%. Le méthanol et l'acide formique dont la durée de vie dans l'atmosphère est de 2 à 4 jours indiquent une amplitude dans le profil journalier inférieure à 30%. Finalement l'amplitude diurne moyenne du composé étudié le moins réactif, l'acétone, est de 13% seulement. Cette différence dans les amplitudes des cycles diurnes des composés en fonction de leur réactivité souligne l'importance du puit chimique pour appréhender leur variabilité.

TABLEAU 4. 9 Temps de résidences dans l'atmosphère et amplitude des cycles diurnes des composés oxygénés.

	Durée de vie moyenne (JOUR) ^a	Amplitude diurne (%) ^b	cycle
Pinonaldéhyde	53 min	140%	
MACR+MVK	~1-2 h	169%	
Nopinone	2.6h	136%	
Acétaldéhyde	2.3h	62%	
Methylglyoxal	2.2h	57%	
Glycolaldéhyde+ac.acétique	3.4h/	37%	
Formaldéhyde	2.6h*	70%	
Hydroxyacétone+ac.propionique	~12.3h/	46%	
methanol	2j	32%	
Acide formique	3.4j	45%	
Acétone	15j	13%	

^a Pour OH=7.4*10⁶ moléc. Cm⁻³, NO₃=0 pptv; O₃= 67 ppbv

^b (90^{ème} -10^{ème} centile)/moyenne

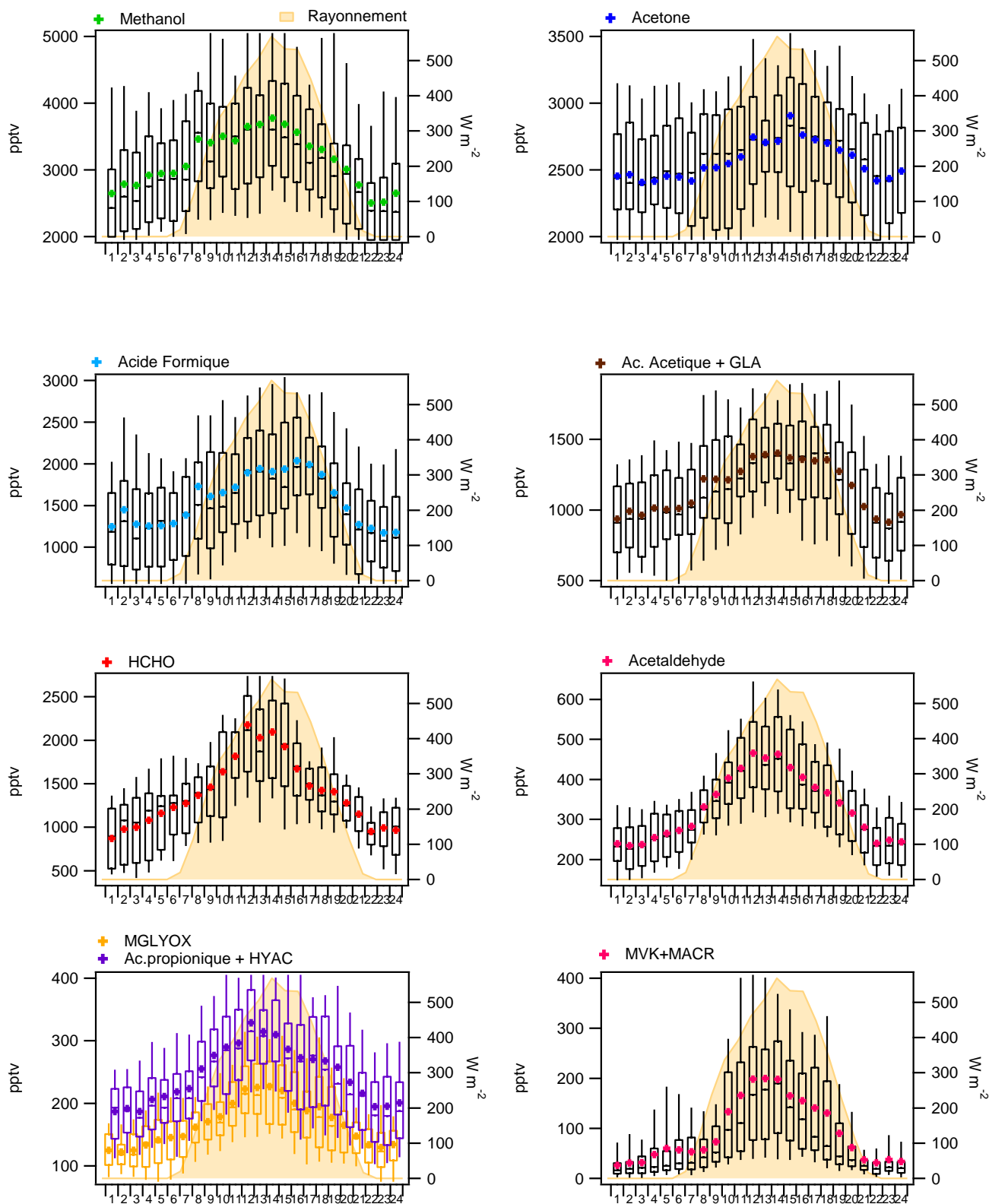


FIGURE 4.23 Cycles diurnes des COV oxygénés à courte chaîne, moyennés à partir de l'ensemble du jeu de données.

Il est également intéressant de noter que le cycle diurne moyen de nombreux composés oxygénés, affiche une première augmentation lente dès 3-4 h du matin, avant l'augmentation plus rapide au lever du jour. C'est le cas en particulier du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde, et du méthanol. Afin de vérifier la répétabilité de cette première augmentation lente et de confirmer que ce n'est pas le résultat d'une moyenne faussée par les valeurs hautes, la variabilité des COVO a été analysée jour par jour.

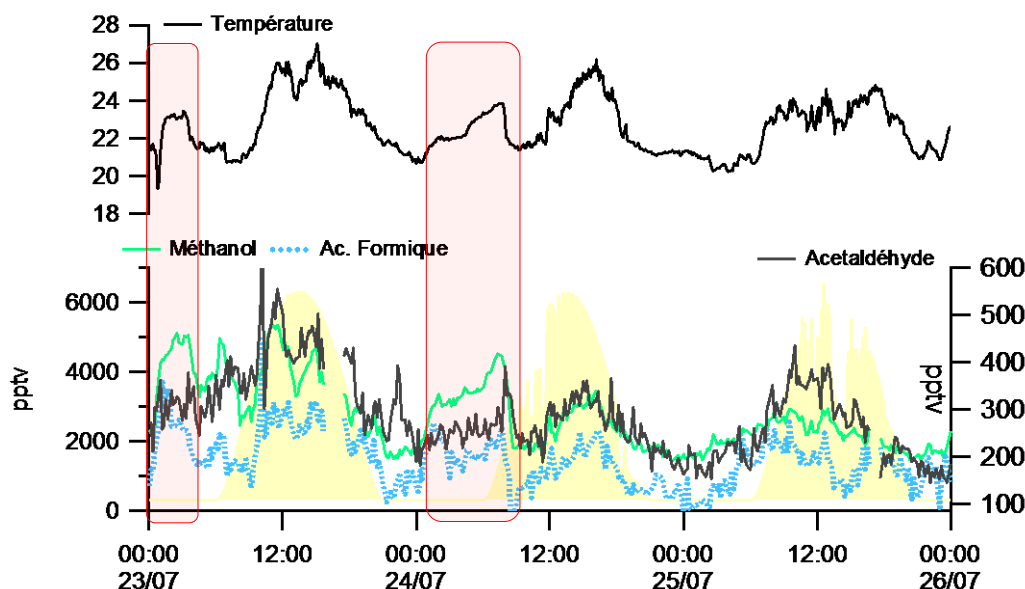


FIGURE 4. 24 Séries temporelles des concentrations de méthanol, acétone, et acide formique, ainsi que de la température pour la période du 23 au 26 juin. Les encadrés rouges représentent des épisodes où les concentrations en COVO ainsi que la température augmentent pendant la nuit.

Le résultat de cette analyse indique que l'augmentation des COVO avant le lever du soleil n'est pas systématique. Toutefois elle a souvent été observée et coïncide avec des augmentations de température. A titre d'exemple, la FIGURE 4. 24 permet de se concentrer sur les séries temporelles du méthanol, de l'acide formique et l'acétaldéhyde, pour la période du 23 au 26 juillet. Une augmentation accrue des concentrations de ces trois composés est observée pendant les nuits du 23 et du 24 juillet (encadrés rouges), associée à une augmentation importante de la température. Cette augmentation nocturne a été observée également pour l'acétone et l'acide acétique+glycolaldéhyde, et le formaldéhyde (non représentés sur la FIGURE 4. 24), ainsi que pour des composés anthropiques comme l'acétylène et le noir de carbone. Une interprétation possible serait liée à un phénomène de dynamique. En effet, l'augmentation de la température pourrait induire à une stabilité thermique, c'est-à-dire une diminution des phénomènes de mélange, qui résulterait à une accumulation des différents traceurs en question.

6.4.3. Variabilité inter-journalière

Les séries temporelles des composés oxygénés sont présentées FIGURE 4. 25. Les concentrations en COV oxygénés présentent des variations inter-jour en partie contrôlées par les variations de température. Ainsi, l'acétone, le méthanol et l'acide formique voient leurs niveaux augmenter les journées les plus chaudes (27 et 28 juillet) et diminuer les journées du 29 et 30 juillet, caractérisées par une baisse des températures. Pour rappel, les journées du 27 et 28 juillet correspondent à l'évènement « biogénique » décrit plus tôt. Il semblerait que pendant cet épisode l'augmentation des teneurs des COVO soient donc liée à une émission par la végétation et/ou à une production secondaire à partir de l'oxydation de précurseurs biogéniques.

Toutefois, certaines variations ne peuvent pas s'expliquer uniquement par des différences de température et semblent ne pas être en relation avec la source biogénique. On remarque par exemple, que les niveaux de fond de tous les composés oxygénés à longue durée de vie (acétone, méthanol et acide formique) sont plus élevés la période entre le 17 et 25 juillet en comparaison à la période du 31 juillet au 5 août, et ce, pour des températures équivalentes. Cette première période correspond à l'évènement « anthropique » décrit plus tôt. Ainsi, les concentrations maximales de méthanol et d'acétone coïncident avec les valeurs maximales du monoxyde de carbone ou de l'acétylène (17 et 22 juillet). Comme il a été discuté dans la section 6.2.3, l'analyse des retro trajectoires des masses d'air ne permet pas d'établir de manière évidente une relation entre l'évènement « anthropique » et l'origine des masses d'air. Néanmoins, cette augmentation simultanée des COVO à longue durée de vie et des composés anthropiques démontre que les niveaux des COVO ne peuvent pas être appréhendés uniquement en considérant la source biogénique et la production par photo-oxydation locales.

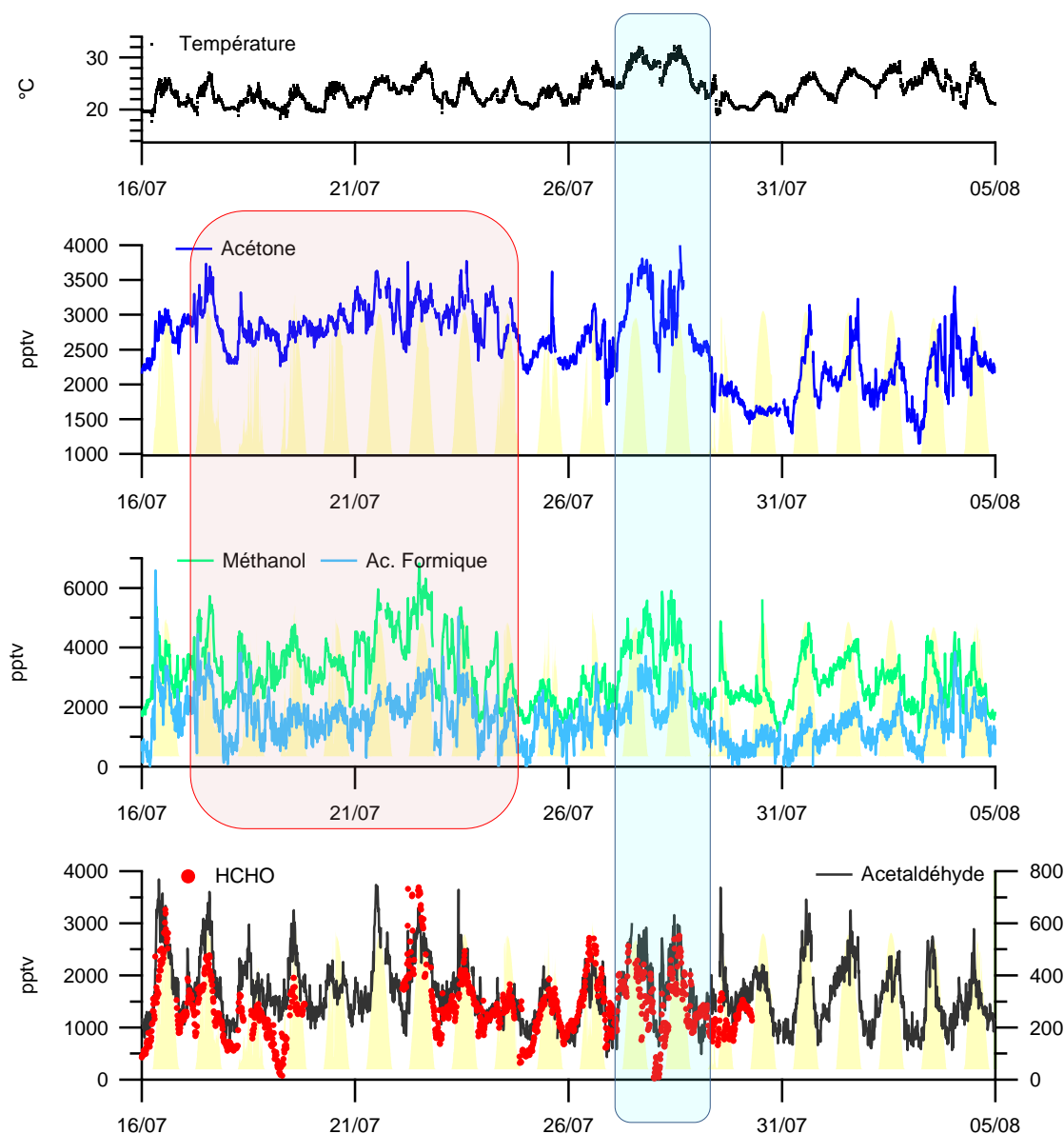


FIGURE 4.25 Séries temporelles du méthanol, acétone, acide formique, formaldéhyde et acétaldéhyde. Les encadrés rouge et vert correspondent aux épisodes « anthropiques » et « biogéniques » respectivement.

7. Discussion

L'analyse descriptive des données a permis de quantifier un grand nombre de COV présents sur le site du Cap Corse et d'étudier leur variabilité et leur dépendance aux paramètres environnementaux (température, rayonnement, vents, origine des masses d'air). La première observation qui a pu être faite est que le site d'Ersa est peu influencé par l'activité anthropique locale. En effet, les oxydes d'azote et autres traceurs anthropiques (hydrocarbures légers et CO) sont restés à des niveaux bas, y compris lorsque les masses d'air en provenance du sud de la Corse, avaient traversé des zones urbaines, comme Bastia ou Ajaccio, avant d'atteindre le site. Deuxièmement, le site du Cap Corse s'est révélé être un fort émetteur en COVB, et plus particulièrement en monoterpènes. Ainsi, malgré leur déplétion rapide liée à leur forte réactivité, les terpenoïdes ont représenté près de 10% des COV totaux mesurés. Finalement, les composés oxygénés ont constitué la famille de composés la plus importante, en termes de nombre de composés détectés et de concentrations totales. Ainsi, la somme des COV oxygénés a représenté environ 70% des COV totaux.

Néanmoins cette analyse suscite encore de nombreuses questions auxquelles nous essayerons de répondre. La première inconnue concerne les sources d'émissions des COVO. Sont-ils principalement émis par la végétation ? par des précurseurs biogéniques ? ou sont-ils plutôt transportés depuis des sources d'émission anthropiques ? Une tentative de réponse à ces questions sera effectuée à l'aide de différents outils d'analyse multi-variée permettant de regrouper les composés selon leurs sources d'émission.

La deuxième question concerne l'étendue de l'oxydation des COVB mesurés. En effet de nombreuses études ont souligné l'importance de prendre en compte la part de COVB ayant réagi dans l'intervalle de temps séparant leur émission de la mesure, afin de ne pas sous-estimer leur impact sur la chimie de l'atmosphère (notamment sur leur potentiel à former de l'ozone ou des aérosols organiques secondaires) (Ciccioli et al., 1999; Makar et al., 1999b; Velentini et al., 1997b). Les rapports entre premiers produits d'oxydation et précurseurs biogéniques seront alors utilisés comme indicateurs de la photo-oxydation locale dans le but d'évaluer l'âge photochimique des COVB, la part des COVB ayant réagi, ainsi que la quantité de formaldéhyde attribué à l'oxydation de l'isoprène.

7.1. Contribution biogénique à la formation de COVO

Malgré l'abondance des composés oxygénés au Cap Corse, ce sont ceux qui soulèvent le plus de questions quant à la nature de leurs sources. Si certains COVO peuvent être considérés comme spécifiques à un précurseur, par exemple la MVK et la MACR comme spécifiques de l'isoprène et la pinonaldéhyde et nopinone spécifiques de l' α - et β -pinène, d'autres COVO ont des sources beaucoup plus variées (voir Chapitre 1).

Ils peuvent être émis directement par la végétation, les sols, ou les océans, ainsi que par des sources d'émission anthropiques (voir Chapitre 1, 1.2.6). C'est le cas notamment du méthanol, dont on estime que la source biogénique primaire représente plus de 70% de son budget atmosphérique global (Jacob et al., 2005). Toutefois, en site de fond, les autres composés oxygénés sont majoritairement d'origine secondaire, formés par oxydation de composés biogéniques ou anthropiques, notamment en été, en raison de l'importance accrue des procédés d'oxydation. L'acétone par exemple est un produit majeur de l'oxydation d'alcane anthropiques (propane, isobutane, isopentane), mais il peut être également formé par oxydation de composés biogéniques, tels que les pinènes (voir Chapitre I et Jacob et al., 2002). L'acétaldéhyde a une source primaire biogénique (végétation + océans) relativement importante (~37% de son budget global), mais peut être également formé par ozonolyse de l'isoprène ou dégradation du propène (Millet et al., 2010b). Le glycolaldéhyde, le méthylglyoxal et l'hydroxyacétone sont des produits de 2^{ème} et 3^{ème} génération de l'isoprène ainsi que de composés anthropiques tels que les alkylbenzènes, l'éthène, le propène, et le 1,3-butadiène (Spaulding, 2003).

Finalement, l'acide acétique et l'acide formique peuvent être issus de l'oxydation du formaldéhyde ou de l'acétone.

Etant donné la diversité des sources pouvant générer ces composés, il est difficile d'établir clairement leur origine et d'appréhender leur variabilité. Néanmoins, la première analyse des séries temporelles a montré une dépendance des COVO à la température, et une variabilité diurne qui suggère que la source biogénique locale contribue significativement à leur production. De plus, une augmentation des COVO en lien avec une augmentation des concentrations en CO et acétylène, indique une source additionnelle.

Afin de tenter d'apporter des preuves supplémentaires au fait que les sources des COVO sont à la fois anthropiques et biogéniques, locales et éloignées, les régressions entre composés sont étudiées et une analyse factorielle est effectuée.

7.1.1. Etude des régressions linéaires simples

Les corrélations entre les différents COV mesurés ont été étudiées dans un premier temps basé sur de simples régressions linéaires. La matrice de corrélation effectuée à partir de 19 variables est représentée en ANNEXE 5. Pour plus de clarté, uniquement les groupes de composés présentant des $R^2 > 0.3$ entre eux, et témoignant donc de mécanismes de production ou de déplétion commun, sont représentés ici, sous forme de matrice graphique.

Les relations entre COVB primaires et leurs premiers produits d'oxydation MVK, MACR, nopinone et pinonaldéhyde seront discutés dans la suite du chapitre. On s'intéressera ici plus particulièrement aux autres composés oxygénés dont les sources ou précurseurs restent à déterminer.

Les premières variables étudiées sont les masses m/z 61 (acide acétique + glycolaldéhyde), m/z 73 (méthylglyoxal) et m/z 75 (hydroxyacétone+ac.propionique). Comme il a été décrit plus tôt, le glycoaldéhyde, le méthylglyoxal ainsi que l'hydroxyacétone sont des produits d'oxydation de la MVK et la MACR mais peuvent être également formés à partir de la photo-oxydation de COV anthropiques, tels que les alkylbenzènes, l'éthène, le propène, et le 1,3-butadiène (Spaulding, 2003).

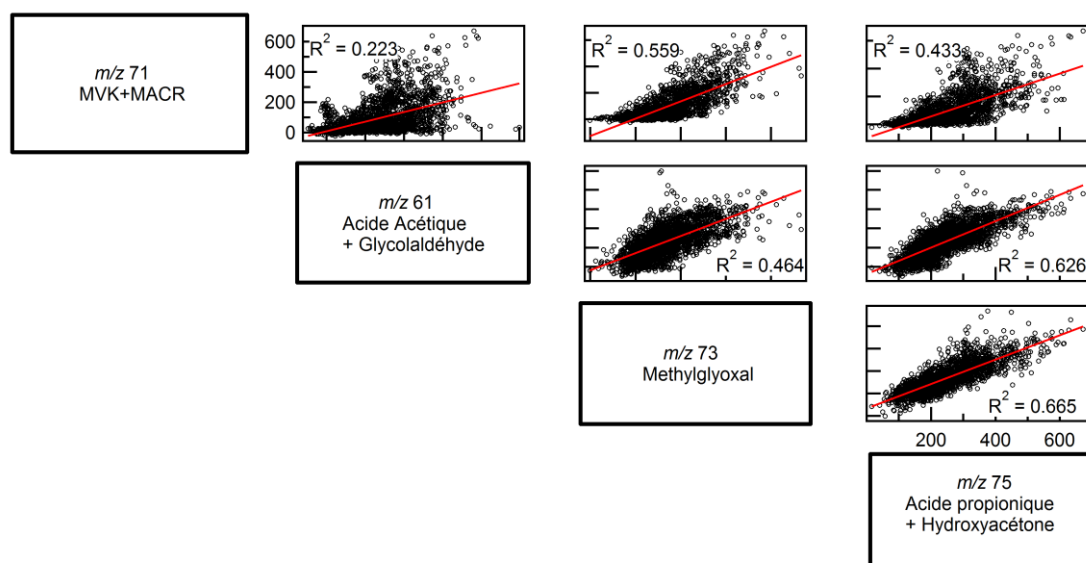


FIGURE 4. 26 Matrice graphique représentant l'ensemble des corrélations possibles entre MVK+MACR, acide acétique+glycoaldéhyde, méthylglyoxal et acide propionique + hydroxyacétone.

Au Cap Corse, aucun de ces composés n'a cependant montré de corrélations avec les traceurs anthropiques (voir ANNEXE 5), mais des corrélations significatives ont été observées entre tous ces composés (FIGURE 4.26). La méthylglyoxal ainsi que la somme acide propionique+hydroxyacétone ont montré tous les deux des corrélations modérément élevées avec la MVK+MACR. Une forte corrélation a été observée entre le signal de la masse m/z 75 avec le méthylglyoxal ($R^2=0.665$). Sachant que l'hydroxyacétone et le méthylglyoxal sont tous les deux des produits issus de l'oxydation OH de la méthacroléine, cette corrélation élevée met en évidence la contribution significative de l'hydroxyacétone au signal de la masse m/z 75. Finalement, la masse m/z 61, correspondant à la somme de l'acide acétique+glycolaldéhyde a montré une forte corrélation avec la masse m/z 75 ($R^2=0.665$). Il semblerait donc que la contribution du glycolaldéhyde à la masse m/z 61 soit non négligeable, même si elle ne peut pas être quantifiée. En vue de ces résultats, il semble très probable que l'ensemble de ces composés soit issu majoritairement de l'oxydation de la MVK et de la MACR, et donc de l'isoprène.

Des corrélations ont également été observées entre l'acétone, l'acide formique, l'acétaldéhyde et le méthanol. La matrice graphique de la FIGURE 4. 27, représente les droites de régression entre ces différents composés. On observe que la majorité des composés présentent entre eux des corrélations avec un $R^2>0.3$, ce qui suggère que ces COVO ont des sources d'émission ou des mécanismes de production communs.

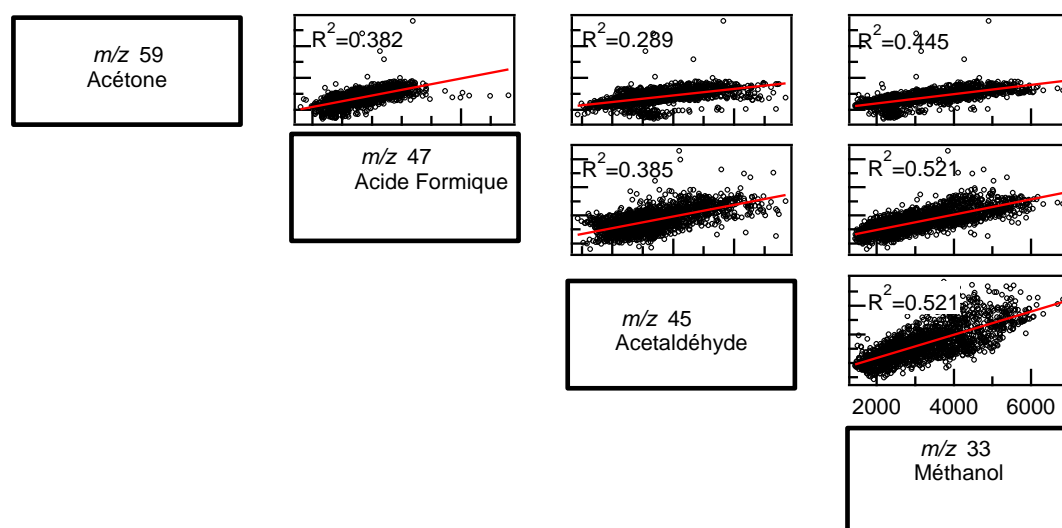


FIGURE 4. 27 Matrice graphique représentant l'ensemble des corrélations possibles entre acétone, acide formique, acétaldéhyde et méthanol.

Aucun de ces quatre composés oxygénés, n'a montré de corrélation avec un traceur biogénique, et l'acétone est le seul à avoir montré une corrélation avec un $R^2>0.3$ avec un traceur anthropique, le monoxyde de carbone. Pourtant l'analyse des séries temporelles de ces composés suggère qu'ils sont tous régis par la combinaison des deux sources. Dans le but d'obtenir plus d'information sur la contribution des sources biogéniques et/ou anthropiques à la formation des COVO en question, les résultats de l'analyse factorielle sont étudiés.

7.1.2. Identification de facteurs communs

L'analyse factorielle est une méthode de la famille de la statistique multivariée, utilisée pour décrire un ensemble de variables observées et qui tente d'expliquer la variance qui est commune à au moins deux variables (voir chapitre II). L'analyse factorielle a été réalisée par la méthode de maximum de vraisemblance suivie d'une rotation Varimax, afin de maximiser la variance, et ainsi de rendre l'interprétation plus facile. Cette analyse a été effectuée à partir de 19 variables. Le formaldéhyde n'a pas été pris en compte dans cette analyse en raison du nombre important de données manquantes, le but étant de maximiser le nombre de données d'entrée et donc la robustesse du calcul. Pour la même raison, les monoterpènes totaux mesurés par PTR-MS ont été inclus dans l'analyse factorielle, au lieu de la somme des différents monoterpènes qui ont été mesurés à des résolutions temporelles inférieures.

Après rotation Varimax, l'analyse factorielle a permis de retenir deux facteurs, qui expliquent à eux seuls 59% de la variance totale expliquée. Pour interpréter la structure factorielle, les relations entre les variables originales et les facteurs factoriels sont étudiées (TABLEAU 4.10). Cette relation, qui peut s'exprimer par un chiffre variant de -1 à +1 s'appelle la « saturation » (factor loading) de la variable sur le facteur. On estimera ici qu'une variable n'est associée à un facteur que si sa saturation dépasse 0.30 en valeur, et que cette relation est faible pour des coordonnées inférieures à 0.4 et forte pour des coordonnées supérieures à 0.6.

Les composés qui montrent des saturations supérieures à 0.6 exclusivement sur le facteur D1, sont l'isoprène, la somme des monoterpènes, la somme MVK+MACR, la nopinone et le pinonaldéhyde. **Le facteur D1 a donc été identifié comme le facteur « COVB et leurs produits d'oxydation »**. Ce regroupement est expliqué par les corrélations élevées des produits d'oxydations MVK, MACR, nopinone et pinonaldéhyde avec leurs précurseurs (isoprène, pinènes), en raison de leur réactivité similaire. Cette analyse ne permet donc pas de faire la différence entre les composés biogéniques primaires et les composés issus de l'oxydation de précurseurs biogéniques.

TABLEAU 4. 10 Coordonnées factorielles après rotation Varimax

	D1	D2
NO _x		
acétylène		0.732
éthane		0.819
propane		0.837
isobutane		0.754
m/z 33: méthanol	0.551	0.627
m/z 45: acétaldéhyde	0.789	0.425
m/z 47:ac.formique	0.513	0.406
m/z 59: acétone	0.411	0.634
m/z 61:ac.acétique +GLYA	0.648	0.511
m/z 69: Isoprène	0.880	
mz 71: MVK+MACR	0.859	
mz 73: MGLYOX	0.819	0.360
mz73b: MEK		
mz 75:ac.prop+HYAC	0.761	0.420
mz 137: Monoterpènes	0.817	
m/z 151: PINA	0.866	
m/z 139: NOPI	0.891	
CO		0.694

Les valeurs en gras correspondent pour chaque variable au facteur pour lequel le cosinus carré est le plus grand. Les valeurs de saturation inférieures à 0.3 ont été omises volontairement

Les composés qui montrent des saturations supérieures à 0.6 exclusivement avec le facteur D2 sont l'acétylène, l'éthane, le propane, l'isobutane et le CO. **Ce second facteur a donc été nommé «COV anthropiques».**

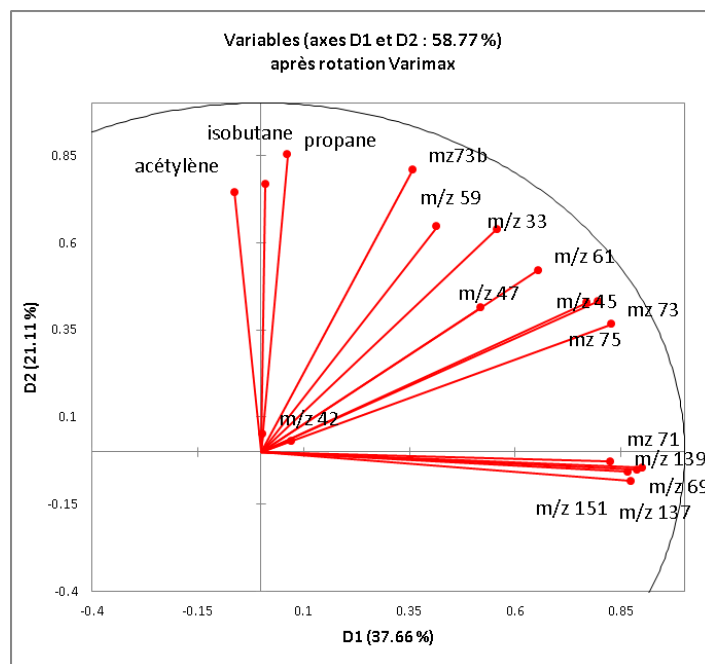


FIGURE 4. 28 Représentation graphique des coordonnées factorielles après rotation Varimax.

Les autres composés oxygénés montrent des saturations supérieures à 0.3 sur les deux facteurs D1 et D2, ce qui semble suggérer que leurs sources sont mixtes.

La méthylglyoxal présente une saturation faible avec le facteur D2 et forte avec le facteur D1, ce qui témoigne d'une contribution principalement biogénique.

Les saturations de l'acétaldéhyde, de l'acide acétique+GLYA et de l'hydroxyacétone sont supérieures à 0.6 sur le facteur D1, et supérieures à 0.4 sur le facteur D2. L'ensemble de ces composés est donc à priori influencé par les deux sources, même si il semblerait que la contribution biogénique domine.

Les composés oxygénés à plus longue durée de vie, sont ceux qui montrent les meilleures corrélations avec le facteur D2 et qui sont donc le plus influencés par la source anthropique. L'acide formique présente des saturations comprises entre 0.4 et 0.6 avec les deux facteurs. Finalement, le méthanol, et l'acétone montrent des saturations égales à 0.55, et 0.41 sur le facteur D1, contre 0.63 et 0.63 sur le facteur D2.

Cette analyse factorielle permet donc de montrer des relations entre les variables considérées et les facteurs anthropiques et biogéniques, là où la simple étude des corrélations par régression linéaire ne le permettait pas. En particulier, elle a permis de mettre en évidence l'importance de la contribution biogénique à la formation de l'ensemble des composés oxygénés étudiés. En effet, le facteur biogénique a plus de poids par rapport au facteur anthropique et explique 38% de la variance des variables étudiées contre 21% pour le facteur anthropique.

Néanmoins, il est important de souligner les limites de cette approche. En effet, l'analyse factorielle ne permet pas de distinguer les profils de sources proches. Ainsi les COV biogéniques et leurs produits d'oxydation sont regroupés en un seul facteur et ne peuvent donc pas être distingués.

D'autre part elle ne permet pas de distinguer les sources corrélées géographiquement ou temporellement. Ainsi les variables qui ont montré des saturations élevées sur le facteur D2 ne sont pas nécessairement anthropiques mais ont peut-être la même source géographique que les composés anthropiques et sont donc influencés de manière similaire par le transport longue distance. Par contre, il est correct d'affirmer que les composés qui ont montré des saturations élevées avec le facteur D1 ont des sources biogéniques, car les seules émissions significatives à Erba sont les émissions par la végétation.

En conclusion, même si l'analyse factorielle ne peut pas être utilisée comme un outil de calcul de la contribution de chaque source, elle a permis d'apporter des preuves supplémentaires quant à l'importance de la contribution biogénique à la formation in-situ de COVO. Par ailleurs, elle a permis de valider l'observation que les niveaux des composés oxygénés à longue durée de vie ne s'expliquent pas uniquement par la production locale mais sont influencés de la même manière que les composés anthropiques par le transport longue-distance.

7.1.3. Quantification des sources biogéniques et anthropiques sur la formation d'acétone par régression multiple.

Une tentative complémentaire à l'analyse factorielle est effectuée dans le but d'apporter des informations quantitatives quant à la contribution des sources biogéniques et anthropiques à la formation des COVO. Pour cela une régression multiple est réalisée entre la variable à expliquer Y et deux traceurs de la source biogénique et anthropique (X_i : variables explicatives).

Rappelons ici, que deux conditions doivent être réunies afin de pouvoir effectuer une régression multiple. Premièrement, les variables explicatives X_i doivent être indépendantes entre-elles. Par ailleurs, la variable à expliquer Y doit être dépendante de chacune des variables explicatives X_i . (voir Chapitre 2).

Afin de satisfaire la première condition, l'isoprène est utilisé comme traceur de la source biogénique et le monoxyde de carbone comme traceur de la source anthropique. Effectivement, l'isoprène et le CO ne montrent pas de corrélations entre eux ($R^2 < 0.3$) et peuvent donc être considérés comme deux variables indépendantes. Rappelons ici que le monoxyde de carbone est considéré comme traceur anthropique primaire en raison de sa variabilité similaire à celle du carbone suie.

Parmi tous les COVO mesurés au Cap Corse, l'acétone est le seul qui permet de satisfaire la deuxième condition. L'acétone est l'unique COVO ayant montré une corrélation avec un coefficient de détermination, R^2 , supérieur à 0.3 avec le monoxyde de carbone. Cette tentative de calcul des sources est donc effectuée uniquement pour cette molécule.

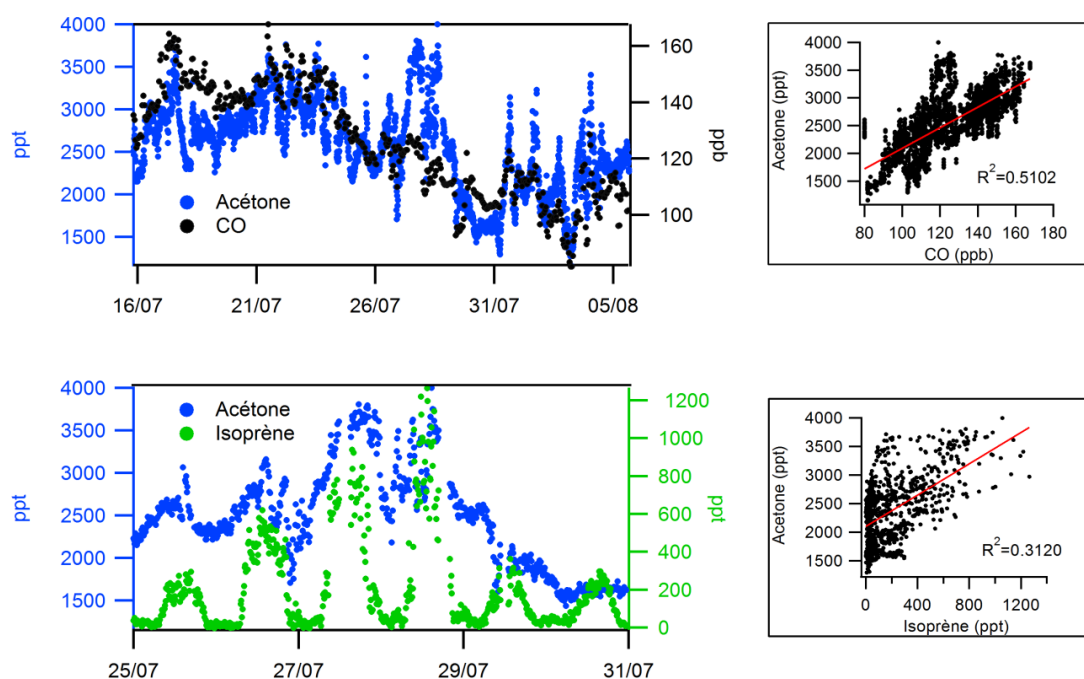


FIGURE 4. 29 *Haut* : Série de données des concentrations et corrélation entre l'acétone et le CO pour la totalité du jeu de données. *Bas* : Série de données des concentrations et corrélation entra isoprène et acétone pour la période du 25/07-31/07.

Si l'on considère l'ensemble du jeu de données (15 juillet au 5 août 2013), l'acétone corrèle avec le traceur anthropique CO avec un coefficient de détermination, R^2 , égal à 0.5102, mais ne corrèle pas avec l'isoprène (FIGURE 4. 29). Toutefois, en considérant uniquement les données du 25 au 31 juillet

(période comprenant « l'évènement biogénique »), le signal de l'acétone montre une meilleure corrélation avec le signal de l'isoprène avec un R^2 de 0.324.

Ainsi, la régression multiple entre l'acétone, le traceur biogénique (isoprène) et le traceur anthropique (CO) est effectuée pour la période du 25 au 31 juillet (FIGURE 4. 30). Pour cela, un niveau de fond régional de 80 ppbv est soustrait aux concentrations de CO.

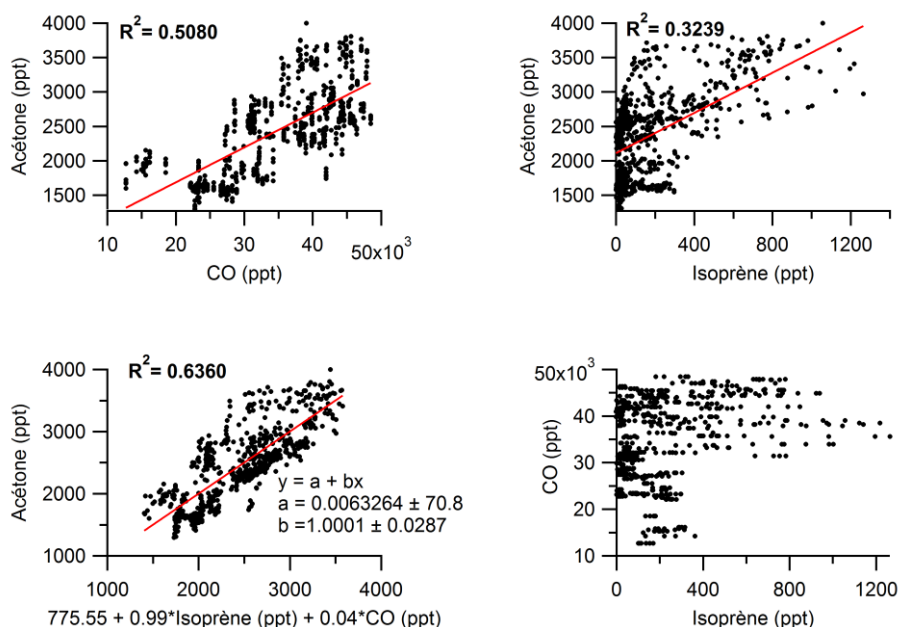


FIGURE 4. 30 Corrélations entre acétone et composés d'origine anthropique et biogénique pour la période du 25 au 31 juillet : (a) monoxyde de carbone (traceur anthropique), $R^2= 0.51$, (b) isoprène (émissions biogéniques) $R^2= 0.32$, (c) combinaison linéaire du monoxyde de carbone avec l'isoprène, (d) L'isoprène et le monoxyde de carbone ne sont pas corrélés entre eux.

La meilleure combinaison linéaire entre les deux variables indépendantes (isoprène et CO) montré une forte corrélation avec l'acétone ($R^2= 0.64$, erreur standard de la pente = 0.0287). Les corrélations entre acétone et la combinaison des deux traceurs est meilleure que les corrélations obtenues par régression simple avec chacun des traceurs ($R^2= 0.64$ contre $R^2= 0.32$ et 0.50, voir FIGURE 4. 30). La contribution biogénique et anthropique à la formation d'acétone peut donc être décrite en utilisant la régression suivante :

$$[acétone]_{ppbv} = 775.55 + 0.99 * [Isoprène]_{ppbv} + 0.04 * [CO]_{ppbv}$$

A partir de cette régression, on estime que pendant la période du 25 au 31 juillet, $7.9 \pm 7.4\%$ de l'acétone (soit ~ 0.2 ppbv) est d'origine biogénique, $58.6 \pm 7.2\%$ d'origine anthropique et que le reste, soit $33.5 \pm 7.3\%$ ou 820 pptv, correspond au niveau de fond régional. Le niveau de fond de l'acétone est déterminé à partir de l'intersection de la droite de régression de l'acétone versus la combinaison linéaire d'isoprène et de CO. Les pourcentages des contributions sont calculés pour chaque pas de temps, et les valeurs présentées ci-dessus sont les moyennes sur toute la période \pm l'écart-type. Néanmoins, selon nos calculs, en milieu de journée, lorsque l'activité photochimique et les émissions en COVB sont maximales, la contribution biogénique peut représenter jusqu'à 35% de l'acétone mesuré (soit 1.2 ppbv).

Notons ici que l'isoprène est utilisé comme traceur biogénique car il corrèle plus fortement avec l'acétone que les monoterpènes. Toutefois, l'acétone est un produit d'oxydation de première génération des monoterpènes (Larsen et al. 2001, Wisthaler et al. 2001, Orlando et al. 2000, Nozière et al. 1999a), tandis qu'il intervient beaucoup plus loin dans la chaîne d'oxydation de l'isoprène. La source biogénique contribuant à la formation d'acétone est donc attribuée à l'oxydation des monoterpènes, combinée éventuellement à des émissions directes par la végétation.

Ces résultats sont plutôt en accord avec les résultats de l'analyse factorielle. Dans les deux cas, il semblerait effectivement que la contribution biogénique ne domine pas la production d'acétone, mais soit une source non négligeable. Les résultats de nos calculs sont également dans le même ordre de grandeur que ceux estimés pour la forêt de pinacées dans le Péloponnèse. Basé sur les données de COVB mesurés par Harrison et al., (2001), et en utilisant un modèle chimique en boîte, Tsigaridis et Kanakidou, (2002), ont estimé jusqu'à 0,6 ppbv d'acétone (valeur moyenne de 0,1 ppbv moyenne) produit chimiquement pour chaque ppbv d' α - et β -pinène oxydé.

7.1.4. Quantification de la contribution des COVB à former des COVO par un exercice de modélisation.

Une seconde approche pour évaluer la contribution des COVB à la formation *in-situ* de composés oxygénés a été également initiée lors de ces travaux de thèse. Dans le but de prendre en compte la diversité des paramètres influençant ces processus de formation (émissions, transport vertical, transformations physico-chimiques, dépôt) un modèle météorologique à une dimension, couplé à un module chimique a été utilisé. Au cœur du module chimique, le mécanisme réactionnel TM4 développé par l'université d'Héraklion, reflète à travers 250 réactions, les connaissances actuelles sur la chimie de la troposphère (Myriokefalitakis et al., 2011).

Dans le cadre de ce travail, les nouvelles voies d'oxydation de l'isoprène menant au recyclage des radicaux hydroxyles ont été ajoutées au mécanisme réactionnel.

Le modèle a été initialisé avec les paramètres météorologiques et concentrations mesurés lors de la campagne de mesure ChArMEx dans le but de représenter aussi fidèlement que possible la composition atmosphérique des différents traceurs. Plus de détails sur la configuration du modèle sont présentés en annexe 7. Néanmoins, en raison de la situation géographique particulière du site d'Ersa, situé à la limite de la couche limite marine, le module météorologique n'a pas pu être correctement optimisé. La confrontation des simulations avec les mesures à montrer des divergences entre les résultats du modèle et les observations quant aux niveaux des COV et surtout à leur variabilité diurne. Ainsi, les résultats préliminaires ne sont pas présentés dans ce manuscrit.

7.2. Etude des relations entre COVB et leurs premiers produits d'oxydation

La MVK et MACR sont deux composés connus pour être majoritairement issus de l'oxydation de l'isoprène. De même, la nopinone et pinonaldéhyde sont formés suite à l'oxydation de l' α - et β -pinène. Les rendements de production de ces composés sont relativement bien connus (Chapitre I). Les mesures de MACR et MVK (et/ou pinonaldéhyde et nopinone) peuvent donc être utilisées comme une mesure directe pour évaluer le niveau d'oxydation (ou âge photochimique) de leurs précurseurs biogéniques, ce qui peut être par la suite lié à leur contribution à produire de l'ozone (Chapitre V). Il est donc instructif d'examiner la relation entre les COVB précurseurs et leurs premiers produits d'oxydation.

7.2.1. Relations entre Isoprène et ses produits d'oxydation de 1^{ère} génération : MVK et MACR

La somme des deux produits d'oxydation de première génération de l'isoprène, MVK+MACR montre une variabilité diurne similaire à celle de leur précurseur (FIGURE 4. 31). Une première augmentation des concentrations de MVK+MACR est observée tôt le matin, avec un faible délai de 30 à 60 minutes par rapport à l'isoprène. Les concentrations augmentent progressivement jusqu'à atteindre leur maxima en milieu de journée (12-15 h). Le maximum journalier est suivi alors d'une diminution progressive pour atteindre des concentrations nocturnes minimales (30-50 pptv).

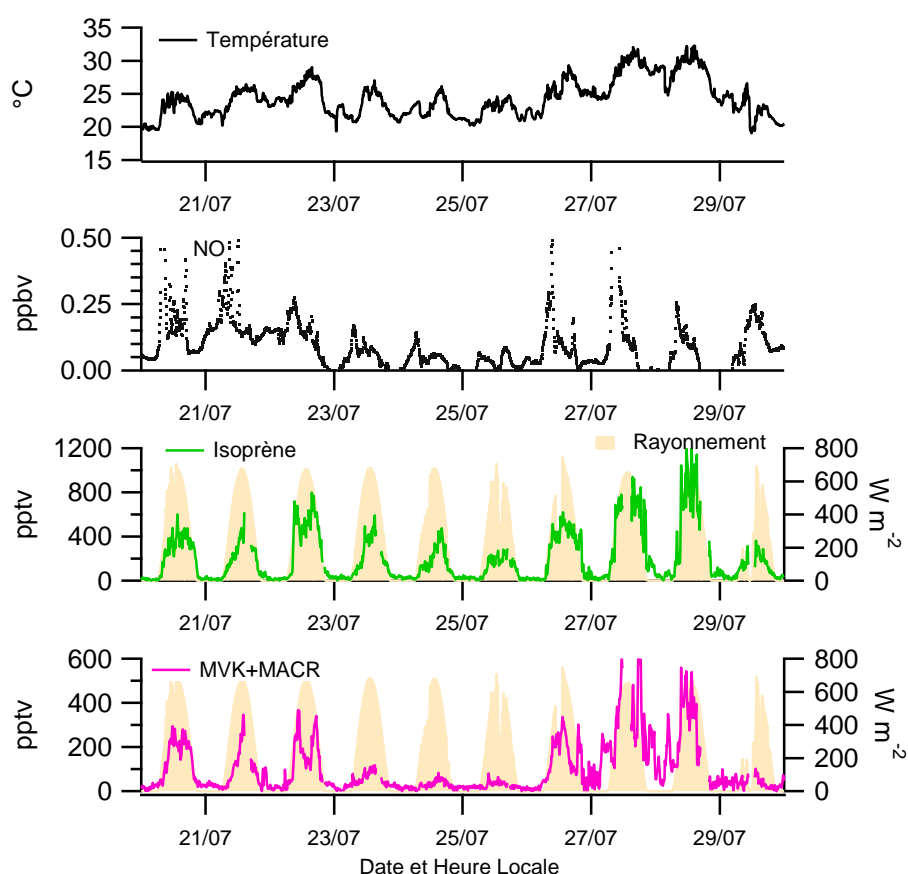


FIGURE 4. 31 Séries temporelles de l'isoprène, la somme MVK+MACR, oxydes d'azote et température. Un sous ensemble des données (24/07-31/07) est présenté pour plus de clarté.

Cette similitude dans la variabilité diurne entre l'isoprène et MVK+MACR se traduit par une bonne corrélation entre ces composés. Ainsi, en considérant l'ensemble du jeu de données de jour (du lever au coucher du soleil), une régression linéaire est obtenue avec un coefficient de détermination égal à 0.64 (FIGURE 4. 32). Il est intéressant de noter que l'intercept de la régression présente une valeur négative proche de zéro (~ -10 ppt). Le fait que dans la limite du zéro de l'isoprène, les concentrations en MVK+MACR ne soient pas statistiquement importantes implique qu'il n'y a pas d'autres sources de MVK et MACR autres que l'oxydation de l'isoprène.

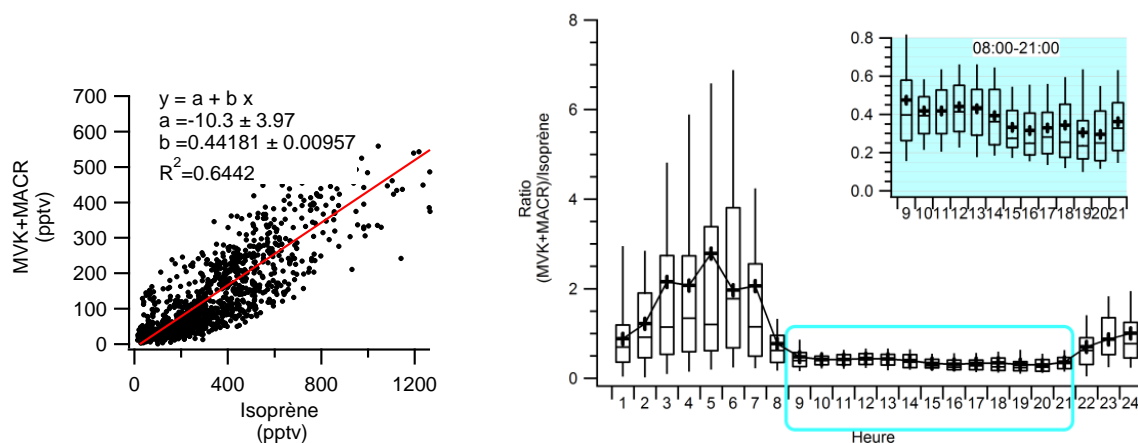


FIGURE 4. 32 (gauche) Régression linéaire entre MVK+MACR (m/z 71.0) et isoprène (m/z 69.0) mesurés par PTR-MS. Uniquement les données de jour (08-20 h) ont été prises en compte. (droite) Cycle diurne moyen de $([\text{MVK+MACR}])/[\text{isoprène}]$ pour la période du 16/07 au 05/08/2013.

Le ratio de la somme des produits de dégradation sur l'isoprène est également représenté FIGURE 4. 32 car il apporte des renseignements quant à l'état de dégradation de la masse d'air étudiée. Ce ratio est faible de jour, et plus élevé la nuit, avec des valeurs moyennes respectives de 0.38 ± 0.22 et 2.44 ± 1.24 . Le faible ratio de jour traduit une masse d'air peu dégradée, et une source d'émission proche. Ce ratio est plus élevé la nuit, en raison de la réactivité plus faible de la MVK+MACR vis-à-vis des oxydants nocturnes, ozone et NO_3 .

7.2.2. α - et β -pinène, nopinone et pinonaldéhyde

De manière analogue, la nopinone et la pinonaldéhyde montrent une variabilité diurne semblable à celle des monoterpènes (FIGURE 4. 33). Les concentrations maximales sont observées en milieu de journée (12-15 h) en raison de l'importance de leur production via les réactions d'oxydation entre les monoterpènes fraîchement émis et les radicaux OH. Dans l'après-midi, nopinone et pinonaldéhyde voient leur niveau diminuer car la production ralentit par rapport au processus de perte chimiques ou physiques (mélange, dépôt et, conversion en aérosol).

Les droites de régression linéaires obtenues entre les produits et leurs précurseurs sont illustrées FIGURE 4. 34. La nopinone corrèle avec le β -pinène avec un coefficient de détermination égal à 0.41 et l' α -pinène corrèle avec la pinonaldéhyde avec un coefficient de détermination égal à 0.33. Ici encore, l'intercept des deux droites de régression est proche de zéro (20 pptv et 4 pptv pour nopinone et pinonaldéhyde respectivement), ce qui suggère que leur seule source de production est l'oxydation des monoterpènes.

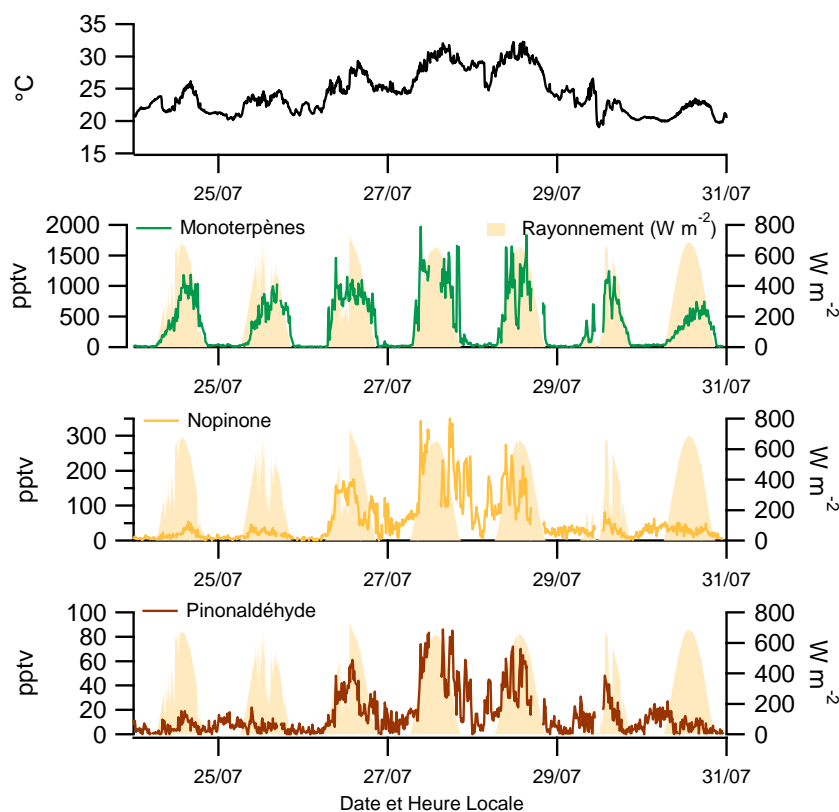


FIGURE 4.33 Séries temporelles de la somme des monoterpènes, de la nopinone et pinonaldéhyde mesurés par PTR-MS ainsi que de la température. Un sous ensemble des données (24/07-31/07) est présenté pour plus de clarté.

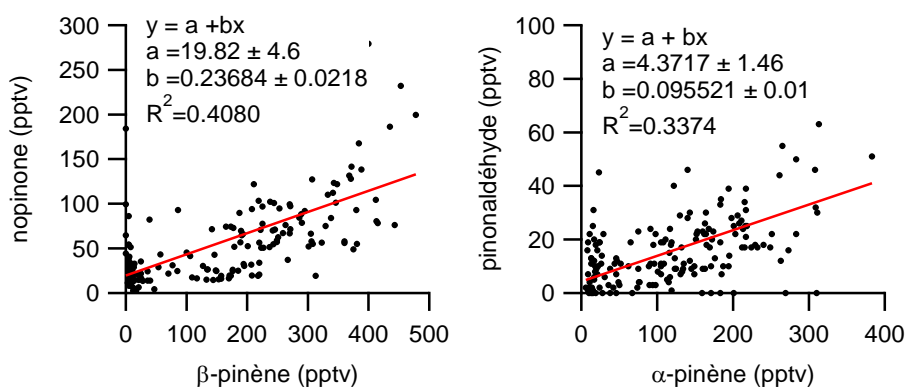


FIGURE 4.34 Régressions linéaires entre nopinone et β -pinène et pinonaldéhyde et β -pinène. Uniquement les données de jour (08-20 h) ont été prises en compte.

7.2.3. Age photochimique des COVB

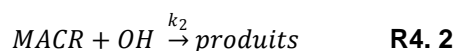
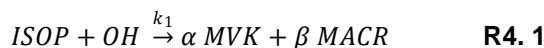
Afin d'avoir plus d'informations sur l'état de dégradation de la masse d'air étudiée, l'âge photochimique des COVB a été estimé pour les journées (10-16 h) du 26 au 29 juillet, caractérisées par des températures élevées et des concentrations de COVB maximales.

Lorsqu'un composé secondaire a un seul et unique précurseur, le rapport entre le composé secondaire et son précurseur peut être utilisé afin d'estimer l'âge photochimique de ce dernier (Stroud

et al. 2001). Pour cela, le schéma de réaction simplifié dans lequel le composé primaire et son produit de réaction réagissent avec OH est utilisé (Carter et Atkinson, 1996).

7.2.3.1. Estimé à partir du ratio ISOP/MVK

Dans le cas de l'isoprène et de ses premiers produits d'oxydation, ce schéma réactionnel est représenté selon les réactions suivantes :



avec α et β , qui représentent les rendements de MACR et MVK issus de l'oxydation de l'isoprène, $k_1 = k_{ISOP-OH} = 1,00 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec.}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_2 = k_{MACR-OH} = 2,90 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec.}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_3 = k_{MVK-OH} = 2,00 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec.}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

En supposant une réaction de pseudo-premier ordre (OH constant) l'expression suivante est alors dérivée :

$$\frac{[MVK]_t}{[ISOP]_t} = \frac{\alpha k_1}{(k_2 - k_1)} \times (1 - e^{(k_1 - k_2)[OH]_{moy} t}) \quad \text{EQ 4. 1}$$

(et respectivement :

$$\frac{[MACR]_t}{[ISOP]_t} = \frac{\beta k_1}{(k_3 - k_1)} \times (1 - e^{(k_1 - k_3)[OH]_{moy} t}) \quad \text{EQ 4. 2}$$

L'inconnu t , représentant l'âge photochimique, peut alors être extrait de l'équation EQ 4.1 (ou EQ 4.2) et estimé à partir des concentrations mesurées d'isoprène et MVK (ou MACR), et OH.

Le rendement α (ou β) utilisé, doit être choisi judicieusement, car il est d'une grande importance sur le résultat du calcul. Comme il a été montré dans le Chapitre I, (section 1.3.1.3), les rendements de production de MVK varient entre 3.8% et 35% selon les conditions de NO_x (Miyoshi et al., 1994; Navarro et al., 2011, 2013; Orlando et al., 1999; Ruppert and Heinz Becker, 2000; Tuazon and Atkinson, 1990). Pour des conditions pauvres en NO_x , comme celles de la campagne ChArMEx, le ratio HO_2/RO_2 joue un rôle déterminant sur les voies d'oxydation de l'isoprène et donc sur le rendement de ses produits secondaires. D'après les données préliminaires de HO_2 et RO_2 mesurés pendant la campagne ChArMEx, le ratio HO_2/RO_2 est proche de 0.4 (communication personnelle, Sacha Kukui). Par ailleurs, un ratio HO_2/RO_2 de 0.7 a été estimé auparavant dans un site forestier émetteur d'isoprène, d'Amérique du Nord (Tan et al. 2001). On estime ainsi que le ratio HO_2/RO_2 se situe dans la gamme 0.4-0.7. A partir de cette valeur, et en utilisant le diagramme FIGURE 4. 35, le rendement de MVK choisi est de $10 \pm 3\%$.

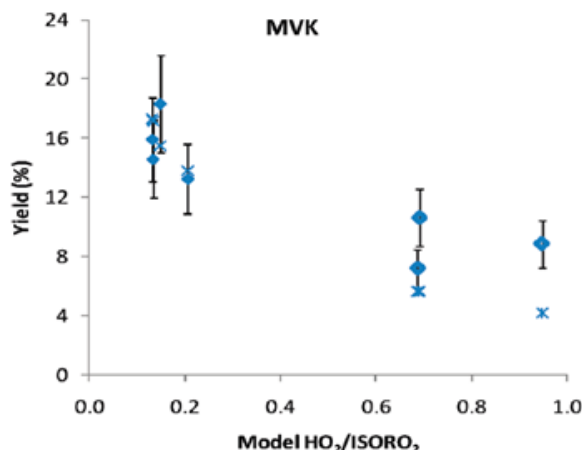


FIGURE 4. 35 Rendement de MVK formé après réaction de l'isoprène avec OH, en fonction du ratio HO₂/ISORO₂

Pour un rendement de MVK égal à 10±3%, l'âge photochimique de l'isoprène est estimé à 22±5 minutes. Ce temps photochimique calculé est en accord avec le délai observé au moment de l'augmentation des concentrations de MACR et MVK, après le lever du soleil. Il est relativement court et confirme la proximité des sources émettrices.

Il est important de noter les incertitudes liées à ce calcul. La première approximation réside dans le fait qu'une valeur moyenne des radicaux OH est utilisée (1.05×10^7 molec.cm⁻³ pour les journées du 26-29 juillet de 10-16 h), tandis qu'en réalité les niveaux d'OH peuvent varier considérablement sur de courtes échelles spatiales.

De plus, les équations 4 et 5 sont dérivées uniquement à partir des schémas réactionnels chimiques et ne tiennent pas en compte des processus de mélange qui peuvent affecter les ratio [MVK]/[ISOP] et [MACR]/[ISOP] au cours de transport. Toutefois, cette dernière hypothèse est vérifiée dans la mesure où MVK et MACR sont issus du même précurseur et ont des durées de vie dans l'atmosphère très proches.

7.2.3.2. Estimé à partir du ratio nopinone/ β –pinène

En utilisant la même méthode analytique, l'âge photochimique des monoterpènes a été estimé, toujours pour les journées du 26 au 29 juillet.

$$\frac{[NOPI]_t}{[\beta\text{pinène}]_t} = \alpha' k_1' \times (1 - e^{(k_1' - k_2') [OH]_{\text{moy}} t}) / (k_2' - k_1') \quad \text{EQ 4. 3}$$

$$(k_1' = k_{\beta\text{pinène} - \text{OH}} = 7.80 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec.}^{-1} \text{ s}^{-1}; k_2' = k_{\text{NOPI} - \text{OH}} = 1.43 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec.}^{-1} \text{ s}^{-1}).$$

Le choix a été fait d'utiliser le rapport entre le β-pinène et le nopinone plutôt que le rapport entre α-pinène et pinonaldéhyde, pour deux raisons principales :

- La première réside dans le fait que le β-pinène a montré des concentrations significativement supérieures à l'α-pinène, de même que la nopinone par rapport au pinonaldéhyde.
- La seconde raison provient du fait que la pinonaldéhyde est aussi un produit de la réaction entre l'α-pinène et l'ozone. Ainsi le ratio pinonaldéhyde/α-pinène ne peut pas être utilisé comme traceur de la seule réaction « α-pinène + OH ».

Bien que le β-pinène réagisse aussi avec l'ozone pour former du nopinone, sa constante de vitesse est beaucoup plus lente que celle de l'α-pinène ($k_{\beta\text{pinène} - \text{O}_3} < k_{\alpha\text{pinène} - \text{O}_3}$), et que sa

vitesse de réaction avec les radicaux OH ($k_{\beta\text{pinène}-\text{O}_3} < k_{\beta\text{pinène}-\text{OH}}$). On peut donc considérer que la nopinone formée par réaction avec ozone le jour est donc négligeable.

Les rendements de production de nopinone par l'oxydation OH du β -pinène présentent des valeurs typiquement entre 25% et 30% pour des conditions en NO_x élevés. A notre connaissance, il n'y a pas à ce jour d'études sur les rendements de nopinone en conditions de faibles NO_x . Ainsi, les rendements calculés en présence de NO_x ont été utilisés. Pour un rendement de $25 \pm 5\%$, l'âge photochimique a été estimé à 26 ± 7 minutes.

4.2.1.1. Comparaison des deux résultats.

Les deux estimations indépendantes de l'âge photochimique de l'isoprène et du β -pinène montrent des résultats très proches, avec des âges photochimiques qui varient entre 22 ± 5 et 26 ± 7 minutes. Ce bon accord indique que ces deux composés ont des âges photochimiques similaires, et que leurs sources d'émission sont situées à une distance équivalente du site de mesure. Ceci est en accord avec la bonne covariance du signal de l'isoprène et des monoterpènes qui suggère que les plantes émettrices en isoprène et monoterpènes sont réparties de manière assez homogène.

Ce bon accord donne aussi confiance à la méthode analytique utilisée et suggère ainsi que les rendements utilisés sont proches des rendements réels.

Pour la suite de l'analyse, l'âge photochimique de l'isoprène (22 minutes) sera utilisé pour tous les COVB, puisque les incertitudes sur les rendements de MVK sont plus faibles que sur ceux de nopinone en conditions de faibles NO_x .

Pour des vitesses moyennes de vent de 2.2 m s^{-1} , on peut donc estimer la distance des émetteurs de COVB du site de mesure à moins de 3 km.

7.2.4. Estimation de la part des COVB ayant réagi

Les COVB sont des molécules réactives, qui subissent des pertes chimiques importantes (en particulier via leur réaction avec OH) durant le transport depuis les sources. Les niveaux mesurés ne correspondent donc pas aux émissions. Ainsi, l'évaluation des impacts sur la qualité de l'air, par exemple sur leur potentiel à former de l'ozone, est souvent sous-estimée lorsqu'elle est basée sur les teneurs mesurées et ne prend pas en compte la part ayant réagi avant la mesure. Pour corriger de cet effet, une approche permettant d'extrapoler, les concentrations de COVB observés vers les concentrations initiales, est utilisée.

7.2.4.1. Quantification de l'isoprène ayant réagi

A partir de l'âge photochimique calculé précédemment, la quantité d'isoprène ayant réagi peut être calculée selon les équations suivantes :

$$\Delta ISOP = [ISOP]_0 - [ISOP]_t \quad \text{EQ 4.4}$$

$$[ISOP]_0 = [ISOP]_t \times e^{k_{ISOP-OH} \times [OH]_{\text{moy}} \times t} \quad \text{EQ 4.5}$$

- Avec $[ISOP]_0$ qui représente la concentration initiale de l'isoprène, soit la concentration qui aurait été observé dans l'hypothèse que l'isoprène n'avait pas réagi avec les radicaux OH,
- $[ISOP]_t$ l'isoprène mesuré,
- et t l'âge photochimique de l'isoprène (soit 22 minutes.)

Ce calcul repose sur l'hypothèse que le seul puit chimique de l'isoprène important est la réaction avec les radicaux OH. Il ne peut donc être appliqué que pour les données de jour (ici 10-16 h).

Ce calcul a été effectué pour chaque pas de temps (10 minutes), pour la période du 26 au 29 juillet, et de 10 h à 16 h. Pour une concentration moyenne d'isoprène mesuré égale à 770 pptv, la concentration initiale correspondante est de 3400 pptv. Entre le moment de l'émission et le moment de la mesure, plus de 70% de l'isoprène a donc réagi, ce qui s'explique par le fait que l'âge photochimique de l'isoprène (~22 minutes) est comparable à sa durée de vie dans l'atmosphère dans les conditions de la campagne (20-30 minutes).

7.2.4.2. Quantification de la part des monoterpènes ayant réagi

Tandis que les mesures de la MVK et de la nopinone peuvent être utilisées pour évaluer l'étendue de la réaction de l'isoprène et du β -pinène, des traceurs similaires de réactions de photo-oxydation ne sont pas disponibles pour tous les composés organiques volatils. Par conséquent, une approche alternative proposée par Wiedinmyer et al. (2001) est utilisée afin d'évaluer l'étendue de la photo-oxydation du mélange de COVB mesurés. Cette approche est basée sur deux hypothèses. La première est que les radicaux hydroxyles sont les uniques agents d'oxydation des composés étudiés. La deuxième suppose que les sources émettrices des COVB en question, sont réparties de manière homogène ou situées à la même distance du point de mesure.

Ce calcul ne peut donc pas être effectué sur les composés très réactifs comme l' α - et γ -terpinène et limonène car leur temps de résidence dans l'atmosphère est inférieur à l'âge photochimique calculé pour l'isoprène et car leur puit d'ozone est significatif. En particulier, l' α -terpinène est extrêmement réactif vis-à-vis de l'ozone, ainsi son temps de résidence dans l'atmosphère est estimé à moins de 3 minutes.

Néanmoins, lorsque les deux hypothèses sont réunies, alors l'étendue de la réaction d'un COV sélectionné est estimée en fonction de l'isoprène ayant réagi, $\Delta ISOP$, du ratio entre le rapport de mélange d'isoprène et celui du COV étudié (pour tenir compte des différences dans les taux d'émission) et le rapport des constantes de vitesse avec les radicaux hydroxyles (pour tenir compte des différences de réactivité). La valeur de ΔCOV_i est alors calculée selon l'équation suivante :

$$\Delta COV_i = \Delta ISOP \times \frac{k_{COV_i-OH}}{k_{ISOP-OH}} \times \frac{[COV_i]_t}{[ISOP]_t} \quad \text{EQ 4.6}$$

Cette approche est donc utilisée pour l' α -pinène, le β -pinène, et le camphène, dont les durées de vie le jour dépendent des radicaux OH principalement, et sont supérieures à l'âge photochimique calculé pour l'isoprène.

Pour chacun de ces composés, ce calcul est effectué pour la période du 26 au 29 juillet (de 10 h à 16 h), à partir de la concentration moyenne de l'espèce considérée $[COV_i]_{moyenne}$, de la concentration moyenne de l'isoprène, $[ISOP]_{moyenne} = 770$ pptv, ainsi que la quantité d'isoprène ayant réagi, estimé précédemment ($\Delta ISOP = 2630$ pptv).

Les résultats de ce calcul sont représentés FIGURE 4. 36.

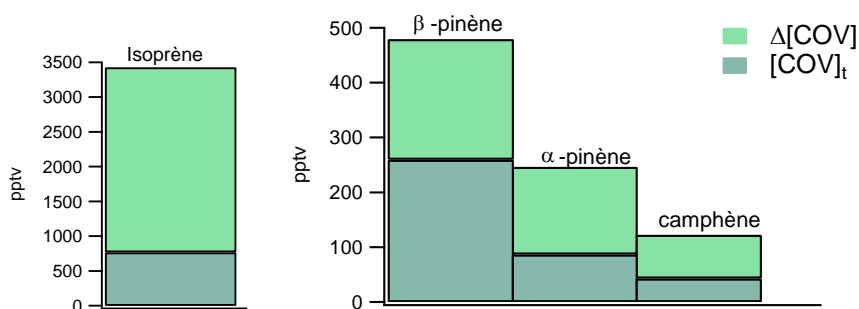


FIGURE 4.36 Teneurs mesurées en terpènes $[COV]_t$ et ΔCOV_t moyennées pour la période du 26 au 29 juillet de 10 h à 16 h.

D'après cette estimation, environ 45%, 64% et 65% du β -pinène, de l' α -pinène et du camphène respectivement, a réagi avant le moment de la mesure.

Dans les conditions de forte photochimie de la campagne ChArMEx, la part des émissions de COVB qui « survivent » dans l'air assez longtemps pour pouvoir être détectés est donc très faible (<30%). Si le limonène, l' α - et le γ -terpinène avaient été également pris en compte, ce pourcentage serait certainement encore moins élevé.

Ces résultats démontrent bien, que même à proximité des sources, il est important de considérer la part des COVB ayant réagi lorsque l'on veut estimer leur impact (sur les niveaux d'ozone, d'OH ou d'aérosols par ex.) à partir des données mesurées.

Pour cela, la part de COVB ayant réagi sera utilisée dans le Chapitre 5 dans le but d'estimer le potentiel des composés biogéniques à former de l'ozone.

7.3. Contribution de l'isoprène à la formation de HCHO.

Le formaldéhyde (HCHO) fait partie des COV oxygénés réactifs, avec une durée de vie dans l'atmosphère de quelques heures. En site de fond, il est principalement produit à partir de l'oxydation du méthane par le radical l'hydroxyle OH (Arlander et al., 1995). Dans des régions rurales, l'oxydation des COVB peut être toutefois une autre source considérable de formaldéhyde selon l'importance des taux d'émission (Dufour et al., 2009). En effet, comme il a été expliqué dans le Chapitre I, le formaldéhyde est un produit majeur de l'oxydation de l'isoprène, et dans une moindre mesure des monoterpènes, par les radicaux hydroxyles.

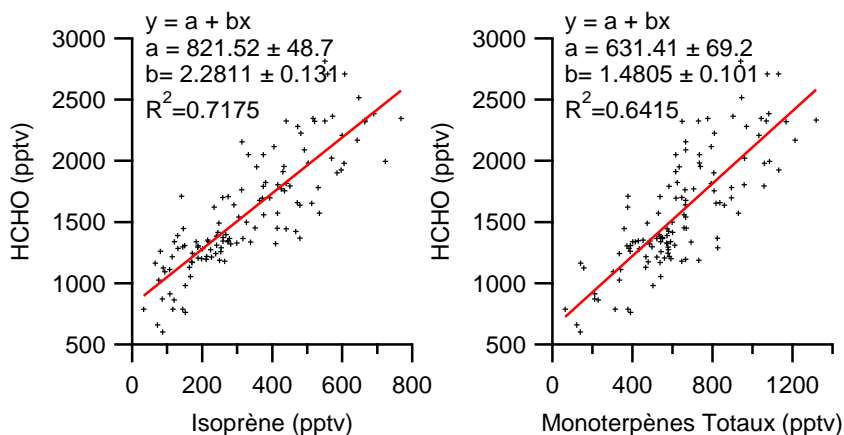


FIGURE 4. 37 Droites de régression linéaires entre le formaldéhyde et ses précurseurs potentiels : l'isoprène et les monoterpènes.

Sur le site du Cap Corse, le formaldéhyde a montré une bonne corrélation avec l'isoprène et les monoterpènes totaux, ce qui suggère qu'une part non négligeable du formaldéhyde mesuré provient de leur oxydation. Les régressions linéaires entre le formaldéhyde et l'isoprène et les monoterpènes (données de jour), sont représentées FIGURE 4. 37.

Afin d'estimer la contribution de l'isoprène aux niveaux de formaldéhyde enregistrés au Cap Corse, une comparaison est effectuée entre le rapport HCHO/MVK mesuré et le rapport théorique des rendements de production de MVK et de HCHO via l'oxydation de l'isoprène

La FIGURE 4. 38 indique une bonne corrélation entre HCHO et MVK, avec une pente égale à 11 ± 0.6 , et un coefficient de détermination de 0.73. L'ordonnée à l'origine égale à 948 pptv correspond au niveau de fond du formaldéhyde. Si le formaldéhyde produit a comme unique source l'oxydation de l'isoprène, alors le rapport entre $[HCHO]/[MVK]$, soit la pente de la droite de régression, doit être égal au rapport des rendements de HCHO et MVK, $\rho = \eta_{HCHO} / \eta_{MVK}$. Pour une pente égale à 11 ± 0.6 et en considérant un rapport ρ égal à 1.9 ± 0.3 , on estime qu'environ $17 \pm 4\%$ du formaldéhyde produit au Cap Corse (soit entre 200 et 500 pptv) en période estivale est issu de l'oxydation de l'isoprène.

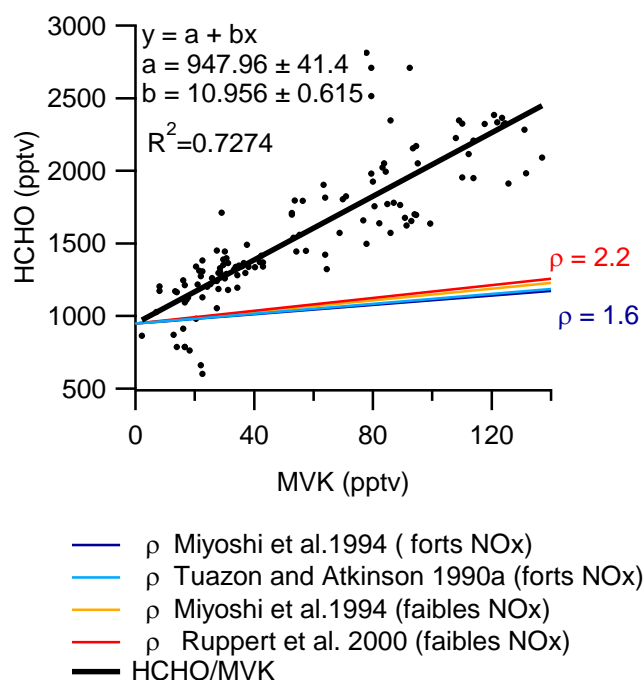


FIGURE 4. 38 Droite de régression entre le formaldéhyde et la MVK mesurés au Cap Corse, et rapports théoriques des rendements de production de HCHO et MVK

Notons ici, que cette analyse est basée sur l'hypothèse que les durées de vie de HCHO et MVK sont équivalentes et que ainsi le rapport $[HCHO]/[MVK]$ n'est pas influencé par la déplétion chimique de ces deux composés, puisqu'elle est supposée égale. En réalité dans les conditions de forte photochimie observée, la MVK a une durée de vie plus courte que le formaldéhyde (1.7 h contre 2.6 h), ce qui pose la question de la validité de cette hypothèse. Ainsi, l'estimation réalisée est potentiellement sous-estimée. On en conclut que la valeur de $17 \pm 4\%$ représente la contribution minimale de l'isoprène à la formation du formaldéhyde au Cap Corse.

Pour comparaison, la part de formaldéhyde issu de l'oxydation de l'isoprène $[HCHO]_{\text{isoprène}}$, calculée pour cette étude, est mise en perspective avec de précédentes estimations effectuées dans des sites (semi-) ruraux méditerranéens.

En utilisant la même méthodologie que nous, Duane et al.,(2002) ont estimé qu'environ 40% du formaldéhyde mesuré au mois de juillet sur le site semi-rural de la région d'Insubrie, en Italie est formé par oxydation de l'isoprène. Basé sur les mesures de COV dans la forêt de pinacées au Péloponnèse (Harrison et al., 2001), Tsigaridis et Kanakidou (2002) ont calculé qu'entre 1.4 et 4.3 ppbv de formaldéhyde peuvent être formés par photo-oxydation de l'isoprène. Ces deux études montrent des contributions supérieures à celles calculées dans cette étude pour le site du Cap Corse, mais sont effectuées pour des sites plus fortement émetteurs en isoprène. Les concentrations en isoprène dans le site semi-rural d'Insubrie et le site forestier grec, dépassent de plus d'un facteur 3, celles mesurées au Cap Corse. Par ailleurs, sur le site marin de Finokalia en Crète, site plus faiblement émetteur en isoprène, la part de formaldéhyde issu de l'oxydation de l'isoprène est inférieure à 70 pptv.

	$[ISOP]_{\text{moyen}}$ (jour)	$[HCHO]_{\text{moyen}}$	$[HCHO]_{\text{isoprène}}$ pptv/(%)	Référence
Cap Corse, France <i>rural-marin</i> <i>maquis</i>	0.3 ^a	1.3 ^a	0.2-0.5 ^b ($>17 \pm 4\%$)	Cette thèse
Insubrie, Italie <i>semi-rural</i> <i>Arbres à feuilles</i> <i>caduques</i>	1.0-2.0 ^a	1,7 ^a	0.6 ^b (~40%)	Duane et al., 2002
Finokalia, Grèce <i>rural-marin</i> <i>maquis</i>	0.1 ^a	~1.0 ^c	0.07 ^c	Liakakou et al., 2007
Pertouli, Grèce <i>rural</i> <i>Forêt de pinacées</i>	3.0 ^a	1.7-4.8 ^c	1.5-4.3 ^c	Harrison et al., 2001 Tsigaridis and Kanakidou, 2002
Tábua, Portugal <i>Forêt d'eucalyptus</i>			(30%)	Trapp et al., 2001

^a données expérimentales, ^b résultats de calculs basés sur les rapports $[HCHO]/[MVK]$,
^c résultats issus de modèles OD.

8. Conclusions du Chapitre 4.

La campagne de mesure SOP (Special Observation Period) du projet ChArMEx (Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment) s'est déroulée durant les mois de juillet-août 2013 sur le site du Cap Corse. L'effort international et coordonné, et l'importance du parc instrumental mis en œuvre, a permis l'acquisition d'une base de donnée unique en Méditerranée, permettant la caractérisation physico-chimique de l'atmosphère du bassin occidental dans un site de fond marin.

Afin de répondre aux objectifs fixés dans le Chapitre I, des mesures de COV ont été réalisées au Cap Corse dans le cadre de cette campagne. Un grand nombre de COV a été mesuré, dont des composés biogéniques (isoprène et monoterpènes), des composés oxygénés (carbonyls et alcools) ainsi que des composés anthropiques. Les composés oxygénés, biogéniques et anthropiques ont représenté environ 70%, 6% et 25% respectivement des COV totaux en terme de concentration.

Au cours de ce chapitre l'analyse a été portée principalement sur les COV biogéniques primaires ainsi que leurs produits d'oxydation. Une sélection de composés anthropiques a été néanmoins étudiée et utilisée afin de tracer le transport long distance. Au final, 19 composés organiques volatils ont été retenus pour cette étude.

L'étude du jeu de donnée a permis dans un premier temps la caractérisation des COV en termes de concentration. Les niveaux des traceurs anthropiques sont restés faibles tout au long de la campagne ($\text{NO}_x < 1$ ppbv, $\text{CO} < 200$ ppbv), malgré un événement de transport longue distance.

En raison du fort potentiel biogénique, lié à la biodiversité du site et aux conditions favorables à l'émission, de nombreux COV biogéniques ont été mesurés dans des concentrations significatives. Ainsi, l'isoprène a montré les niveaux les plus élevés, (341 ppbv, moyenne de jour), suivi par le β -pinène (265 pptv) et l' α -pinène (182 pptv). D'autres monoterpènes ont été mesurés dans des concentrations plus faibles, en raison de leur forte réactivité. C'est le cas de l' α -terpinène (131 pptv), limonène (92 pptv), camphène (49 pptv) et γ -terpinène (12 pptv). Tous les COVB ont montré une dépendance à la température et dans une moindre mesure à l'ensoleillement. La réponse quasi-immédiate des COVB biogéniques aux variations de ces deux paramètres a démontré l'origine très locale des émetteurs responsables des concentrations mesurées.

Les composés oxygénés, de source majoritairement secondaire, ont constitué la classe dominante. L'ensemble des COVO a montré une variabilité diurne similaire, avec des concentrations minimales la nuit et maximales en milieu de journée, caractéristique des produits formés par photo-oxydation. Parmi les composés oxygénés étudiés dans ce chapitre, les concentrations les plus fortes ont été observées pour les composés les moins réactifs : le méthanol (moyenne sur 24-h de 3140 pptv), l'acétone (2563 pptv), et l'acide formique (1550 pptv). Dans l'ensemble, les composés oxygénés ont montré des concentrations supérieures à leurs potentiels précurseurs, tant biogéniques qu'anthropiques. Et ce, car en période estivale, lorsque les concentrations des photooxydants sont élevées, les COV oxygénés secondaires sont formés au détriment de leurs précurseurs primaires plus réactifs.

L'analyse factorielle a confirmé l'importance de la source biogénique (primaire ou secondaire) sur la production de COVO. En effet, le facteur biogénique explique 38 % de la variance des variables étudiées contre 21% pour le facteur anthropique. L'analyse factorielle a également mis en évidence une contribution additionnelle anthropique sur les COVO les moins réactifs, en particulier sur l'acétone. Selon nos calculs, la contribution biogénique à la formation d'acétone est de 7.9% en moyenne pour la période du 25 au 31 juillet, mais peut représenter jusqu'à 35% de l'acétone mesuré lorsque l'activité photochimique et les émissions en COVB sont maximales. Par ailleurs, l'étude du rapport $[\text{HCHO}]/[\text{MVK}]$ a permis d'estimer que plus de $17 \pm 4\%$ du formaldéhyde produit est issu de l'oxydation de l'isoprène. Parmi les autres COVO, on distingue des produits de 1^{ère}, 2^{ème} et 3^{ème}

génération de l'isoprène, tel que la MVK, MACR, nopinone, pinonaldéhyde, méthylglyoxal ou l'hydroxyacétone. Dans l'ensemble, on en conclut que de par la forte biodiversité du site et les conditions de fort ensoleillement, les composés biogéniques et notamment leurs produits d'oxydation expliquent en grande partie la composition atmosphérique du site du Cap Corse et jouent un rôle prépondérant dans la photochimie locale

Une analyse basée sur les rapports entre les composés primaires biogéniques et leurs premiers produits d'oxydation a permis d'évaluer l'étendue de l'oxydation. L'âge photochimique des masses d'air chargées en isoprène et monoterpènes a été évalué à 20-30 minutes, ce qui confirme la proximité des sources émettrices. Malgré cette proximité des plantes émettrices, on estime qu'en milieu de journée, environ 70%, 45% et 64% de l'isoprène, α -pinène et β -pinène a réagi entre le moment de l'émission et celui de la mesure. En effet, dans ces conditions de photochimie forte, les durées de vie dans l'atmosphère de ces composés sont courtes, variant entre 20 et 30 minutes.

La part des COV ayant réagi sera utilisée dans le Chapitre 5, afin d'évaluer leur impact sur la production locale d'ozone ainsi que sur la réactivité OH.

CHAPITRE 5

IMPACT DES COVB SUR LA QUALITE DE L'AIR AU CAP CORSE ET A L'OBSERVATOIRE DE HAUTE PROVENCE

Ce chapitre a pour objectif de mettre en perspective l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette thèse. Dans un premier temps, une comparaison des sites de l'OHP et du Cap Corse en termes de concentrations de COVB et COVO, ainsi qu'en termes de degré d'oxydation est effectuée. Dans le cadre de cette comparaison, quelques résultats préliminaires de la campagne CANOPEE 2 sont également présentés. Par la suite le rôle des émissions biogéniques dans la chimie de l'atmosphère, et plus précisément dans la formation d'ozone est discuté en se basant sur la prise en compte d'indices caractéristiques de la réactivité de chacun des composés étudiés. Ces estimations sont effectués à la fois pour des ratios COV/NO_x élevés et faibles afin de montrer l'importance relative des niveaux de NO_x sur la formation d'ozone dans la région méditerranéenne.

Chapitre 5	203
<i>IMPACT DES COVB SUR LA QUALITE DE L'AIR AU CAP CORSE ET A L'OBSERVATOIRE DE HAUTE PROVENCE</i>	203
1. L'O₃HP et le Cap Corse : deux sites fortement émetteurs en COVB	205
2. Etendue de l'oxydation à l'OHP et au Cap Corse	207
3. Contribution de l'isoprène à la formation de HCHO	208
Cap Corse, ChArMEx SOP, 2013	209
OHP, CANOPEE 2, 2014	209
4. Réactivité photochimique des COVB	210
5. Importance des COVB dans la production d'ozone	212
5.1. Régimes de production d'ozone	212
5.2. Contribution des COVB à la formation d'ozone	214
5.2.1. Méthode de réactivité incrémentielle	214
5.2.2. Concentrations d'ozone attribuables à la part des COVB oxydés au Cap Corse	216
5.2.3. Potentiels de formation d'ozone	217
6. Perspectives d'étude: impact des COVB à la formation <i>in-situ</i> d'aérosols organiques secondaires (AOS)	219
6.1. Indications de formation d'AOS biogéniques à l'OHP	219
6.2. Indications de formation d'AOS biogéniques au Cap Corse	220
7. Conclusions du Chapitre 5	221

1. L'O₃HP et le Cap Corse : deux sites fortement émetteurs en COVB

La caractérisation des COV biogéniques à l'Observatoire de Haute Provence (OHP) et au Cap Corse a fait l'objet des Chapitres 3 et 4 de ce manuscrit. Avant de s'intéresser à l'impact de ces composés sur la chimie atmosphérique, une comparaison des niveaux des COV est effectuée afin de mettre en évidence les caractéristiques communes et les différences des deux écosystèmes étudiés.

La première caractéristique commune aux deux sites d'étude réside dans leur position géographique. L'Observatoire de Haute Provence et le parc des éoliennes à Ersa sont deux sites ruraux de la partie française du bassin méditerranéen, situés à distance des sources anthropiques. Néanmoins, ils peuvent être tous les deux influencés par des panaches pollués. Ainsi, l'Observatoire de Haute Provence reçoit des masses d'air de zones urbaines à proximité, tel que Manosque ou Marseille. Le Cap Corse est à priori peu influencé par la pollution des villes Corses, mais peut recevoir des panaches pollués du Nord de l'Italie ou du Sud de la France.



FIGURE 5.1 Photographies de la forêt de chêne pubescent à l'OHP et de la végétation entourant la station des éoliennes à Ersa, au Cap Corse.

L'autre point commun des deux sites est qu'ils sont entourés d'émetteurs en COVB. Néanmoins, la végétation des deux sites est très différente. Ainsi, l'OHP est couvert par une forêt relativement homogène d'environ 5 m de haut, constituée de chênes blancs à plus de 80% (*Quercus pubescens* L.). Contrairement à l'OHP qui est dominé par une essence végétale, la nature des plantes au Cap Corse est beaucoup plus variée. La station des éoliennes, se situe dans un écosystème de maquis ras, composé de nombreuses plantes aromatiques, mais entouré aussi de forêts de chênes verts et de pins. De ce fait, la nature et « signature » des émissions de COVB observées dans les deux sites sont très différentes (FIGURE 5. 2).

Les niveaux moyens diurnes (10 -17 h) de l'isoprène et de la somme des monoterpènes mesurés à l'OHP pendant les campagnes CANOPEE 1 (juin 2012), CANOPEE 2 (juin 2014) et au Cap Corse pendant ChArMEx SOP (juillet-août 2013) sont présentés FIGURE 5. 2.

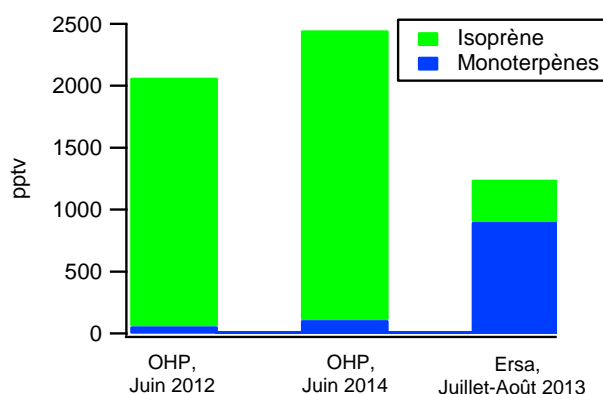


FIGURE 5.2 Concentrations moyennes diurnes (10-17 h) d'isoprène et de la somme des monoterpènes mesurées au-dessus de la forêt de chênes pubescents de l'O₃HP pendant les campagnes CANOPEE 1 et CANOPEE 2 et au-dessus du maquis du Cap Corse pendant la campagne ChArMEx SOP.

A l'OHP, les teneurs ambiantes des composés organiques volatils biogéniques sont dominées à plus de 90% par l'isoprène, et ce car cette molécule représente 99% du carbone émis autant que COVB par le chêne pubescent (Genard-Zielinski et al., 2014a). Les 10% restants sont principalement composés d' α -pinène, mais des traces (<10 pptv) de limonène et camphène ont pu être également détectées de façon non systématique pendant CANOPEE 1. La concentration moyenne de l'isoprène mesuré au-dessus de la forêt (à 5 m au-dessus de la canopée) est de 2.09 ± 0.91 ppbv pour CANOPEE 1 contre 2.34 ± 3.26 ppbv pour CANOPEE 2. Les niveaux moyens sont assez proches, mais l'écart type à la moyenne est très élevé pour cette deuxième campagne en raison des conditions météorologiques très contrastées, avec des écarts de température de +10 °C entre les journées les plus froides et les plus chaudes. De manière générale, comme les sources d'isoprène sont exclusivement locales, les variations interannuelles dans les concentrations d'isoprène s'expliquent principalement par les différences de température.

Au cap Corse en revanche, l'isoprène ne représente que 35% des concentrations totales de COVB. De nombreux autres monoterpènes sont présents, tels que le β -pinène (22%), l' α -pinène (15%), l' α -terpinène (13%), le limonène (9%), et le γ -terpinène (1%).

Les températures au Cap Corse pendant ChArMEx SOP sont en moyenne plus élevées de 7°C que celles enregistrées à l'Observatoire de Haute Provence pendant CANOPEE 1. Pourtant, les concentrations totales de COVB à Ersa sont 40% plus faibles que celles de l'OHP. En effet, la forêt de l'OHP présente un potentiel d'émission élevé en raison de sa couverture forestière plus dense et dominée par le chêne pubescent, considéré comme un fort émetteur selon la classification de Guenther et al., (1995). Ainsi, les flux d'isoprène sortant de la forêt de l'OHP sont estimés à $7.4 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ pour des conditions standard (30°C, $1000 \mu\text{mol quanta m}^{-2} \text{ s}^{-1}$), ce qui en fait un des sites les plus fortement émetteurs d'isoprène à l'échelle globale (Kalogridis et al., 2014b). Au Cap Corse, en raison de la présence de nombreuses plantes aromatiques, on compte une majorité d'espèces qui émettent des monoterpènes. Or, comme il a été discuté dans le Chapitre 1, parmi les émetteurs de monoterpènes étudiés en Méditerranée, on distingue moins de 1% de forts émetteurs contre approximativement 25% de moyens et 75% de faibles émetteurs (Owen et al., 2001). De plus, au Cap Corse, les COVB sont oxydés plus rapidement qu'à l'OHP, en raison des concentrations plus élevées des radicaux OH. Les concentrations moyennes diurnes des radicaux hydroxyles mesurées pendant ChArMEx sont de $7.4 \pm 2.3 \cdot 10^6 \text{ molec. cm}^{-3}$, contre $5.6 \pm 1.7 \cdot 10^5 \text{ molec. cm}^{-3}$ pendant CANOPEE selon les estimations du modèle CACHE (R. Forkel, KIT, communication personnelle). Finalement, les forts vents marins contribuent à la dilution des composés et donc à la réduction de leurs niveaux ambiants.

Une comparaison des niveaux de l'ensemble des COVO mesurés sur les deux sites est également présentée en FIGURE 5. 3. De manière générale, les niveaux des composés oxygénés totaux sont plus élevés au Cap Corse qu'en Provence. Sachant que les COVO ont une source secondaire très importante, cette différence peut s'expliquer par un degré d'oxydation des masses d'air plus élevé au Cap Corse pendant la période estivale. Une raison additionnelle aux différences de niveaux des COVO observés entre les deux sites peut être liée à une différence dans la contribution anthropique, en particulier pour certains composés à longue durée de vie, comme l'acétone.

Le méthanol est l'unique COVO qui affiche à l'OHP des concentrations équivalentes (ou supérieures en 2014) qu'au Cap Corse, et ce probablement en raison des fortes émissions primaires mises en évidence par les mesures de flux au-dessus de la canopée de l'OHP.

Finalement, il est intéressant de remarquer que malgré la forte réactivité du formaldéhyde, il représente un des composés oxygénés les plus abondants. En effet, de nombreux composés mesurés sur les deux sites, comme le méthane, le propane, le méthanol, l'isoprène, l'acétone, et de nombreux alcènes (dont les monoterpènes) font partie de ses précurseurs. Ainsi, les concentrations moyennes diurnes du formaldéhyde sont égales à 2.2 ppbv à Erse pendant la campagne ChArMEx, contre 1.9 ppbv à l'OHP pendant CANOPEE 2.

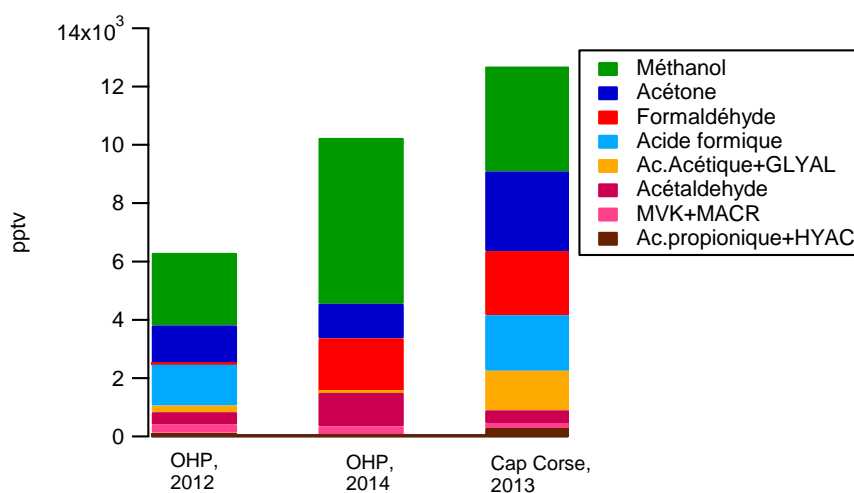


FIGURE 5.3 Concentrations moyennes diurnes (10-17 h) des COVO mesurés au-dessus de la forêt de chênes pubescents de l'O₃HP pendant les campagnes CANOPEE 1 et CANOPEE 2 et au-dessus du maquis du Cap Corse pendant la campagne ChArMEx SOP.

2. Etendue de l'oxydation à l'OHP et au Cap Corse

Comme il a été discuté au cours de ce manuscrit, l'étude du rapport entre les produits d'oxydation MVK+MACR, et leur précurseur, l'isoprène, apporte des renseignements quant à l'état de dégradation de la masse d'air étudiée.

Pour rappel, le rapport $[MVK+MACR]/[ISOP]$ dépend de l'âge photochimique de l'isoprène, des concentrations des oxydants OH mais également des rendements de production de MVK et MACR. Ces derniers dépendent de la disponibilité en oxydes d'azote (voir Chapitre 1, section 1.3.1.3). Dans les conditions des campagnes CANOPEE 1 et ChArMEx SOP, les concentrations de NO_x sont faibles (moyennes de 25 et 100 pptv respectivement), et il peut être donc estimé que les rendements de MVK et MACR sont similaires pour les deux sites d'étude. Selon cette hypothèse, les différences dans les rapports $[MVK+MACR]/[ISOP]$ peuvent être utilisés afin de comparer l'étendue de l'oxydation des COVB primaires à l'OHP et au Cap Corse.

Les droites de régression entre MVK+MACR et isoprène sont présentées FIGURE 5. 4, pour CANOPEE 1 et 2, ainsi que pour ChArMEx SOP. Le rapport $[MVK+MACR]/[ISOP]$ présente une valeur égale à 0.458 au Cap Corse, contre 0.141 et 0.065 à l'OHP pendant les campagnes CANOPEE 1 et 2 respectivement. Ce rapport est plus élevé d'un facteur 3 au Cap Corse en comparaison avec l'OHP ce qui traduit une masse d'air plus dégradée. Cela est en accord avec les conclusions effectuées sur les COVO précédemment. A l'OHP, les mesures ont eu lieu directement au-dessus de la source, et par conséquent les précurseurs biogéniques sont peu oxydés (voir Chapitre 3). Au Cap Corse au contraire, les émetteurs de COVB sont plus disperses et les conditions météorologiques (fortes températures et ensoleillement) propices aux réactions de photo-oxydation. Ainsi, comme il a été discuté dans le Chapitre 4, au Cap Corse, plus de 50% des COVB ont déjà réagi entre le moment de l'émission et de la mesure pour donner naissance à des COVO secondaires.

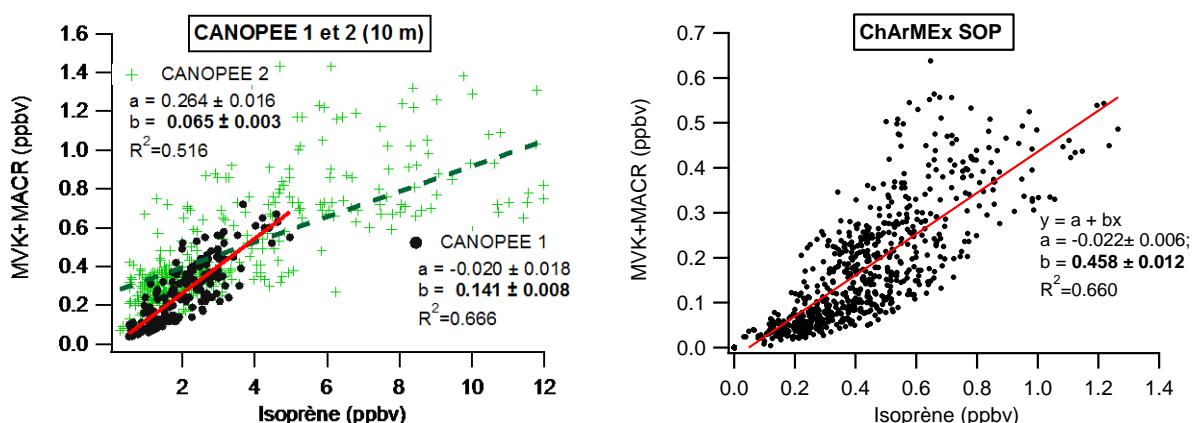


FIGURE 5.4 Droites de régression entre les concentrations diurnes (10 -17 h) de MVK+MACR et isoprène obtenues à partir des mesures : (gauche) au-dessus de la canopée de l'OHP (campagnes CANOPEE 1 et 2), (droite) sur le site des éoliennes, au Cap Corse, pendant la campagne ChArMEx SOP.

3. Contribution de l'isoprène à la formation de HCHO

Afin de déterminer l'importance des COV biogéniques dans l'atmosphère, il est nécessaire de prendre en compte leurs produits d'oxydation. Ainsi, un des objectifs de la campagne ChArMEx était d'évaluer la contribution des COV biogéniques à la formation des composés oxygénés mesurés sur le site. Un intérêt particulier a été porté sur le formaldéhyde car il représente l'aldéhyde le plus abondant dans l'atmosphère et fait partie des produits d'oxydation majeurs de l'isoprène. Rappelons que en se basant sur le rapport théorique des rendements de production de méthylvinylcétone et de formaldéhyde par l'oxydation de l'isoprène initiée par les radicaux OH, ainsi que sur le rapport HCHO/MVK mesuré, il a été estimé que plus de 17 ± 4 % du formaldéhyde mesuré sur le site des éoliennes est issu de l'oxydation de l'isoprène (voir chapitre 4).

Un des apports de la campagne CANOPEE 2 consiste dans la mesure du formaldéhyde, qui n'avait pas été mesuré lors de la première campagne à l'Observatoire de Haute Provence. Comme au Cap Corse, dans la forêt de chênes pubescents le formaldéhyde a montré une variabilité diurne bien définie, en corrélation avec la température. Les concentrations les plus fortes ont été observées au cours des périodes d'activité photochimique élevée, ce qui confirme l'importance de sa production secondaire *in-situ*.

La corrélation du formaldéhyde avec la méthylvinylcétone à l'OHP permet de suivre la même approche que celle utilisée pour le Cap Corse, afin d'évaluer la part de formaldéhyde produit localement par l'oxydation de l'isoprène. La méthylvinylcétone a été mesurée par prélèvement sur

cartouches puis analyse différée par GC-MS et ce à une fréquence temporelle de 3 heures. Afin d'obtenir une meilleure corrélation ($R^2 > 0.4$), les données du PTR-MS ont été utilisées. Un facteur de proportionnalité constant a été supposé entre la masse m/z 71 du PTR-MS et la concentration de la méthylvinylcétone.

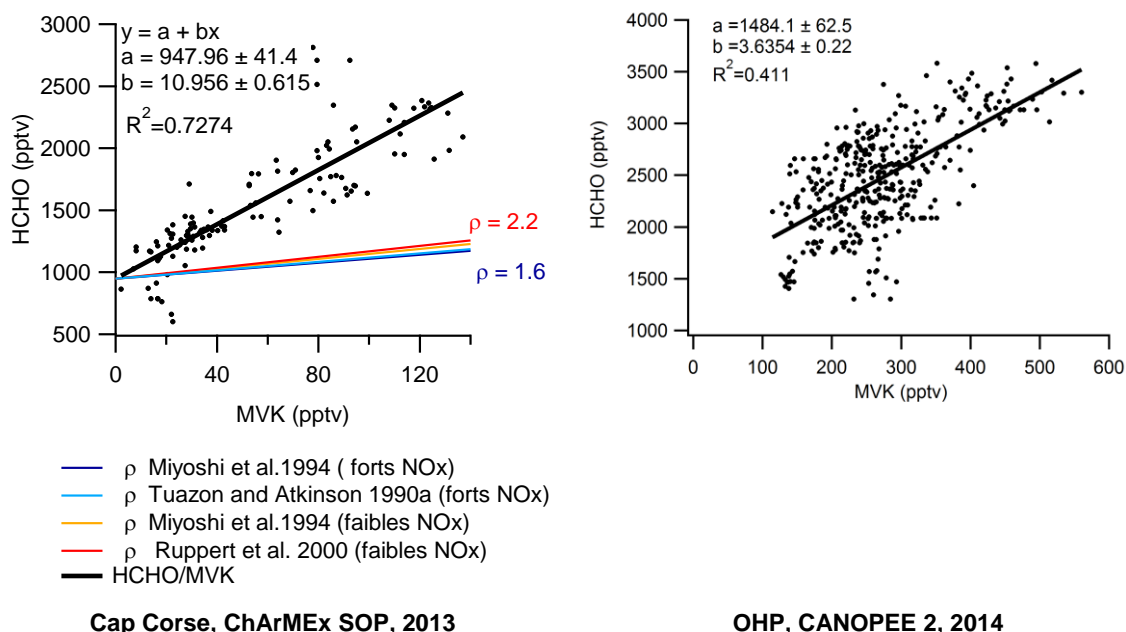


FIGURE 5.5 Droite de régression entre le formaldéhyde et la MVK mesurés au Cap Corse et à l'OHP (uniquement les données entre 10 h et 16 h sont prises en compte).

Pour les journées du 28 mai au 06 juin 2014, la contribution de l'isoprène à la formation du formaldéhyde est évaluée à 53 ± 9 %, ce qui tend à montrer que l'isoprène d'origine locale est son précurseur majeur.

La contribution au formaldéhyde total du formaldéhyde issu de l'oxydation de l'isoprène dans la forêt de chêne pubescent est nettement supérieure à celle au Cap Corse, en raison de la forte intensité des émissions d'isoprène. Au Cap Corse, d'autres alcènes, éventuellement des monoterpènes, contribuent à la production du formaldéhyde. Un calcul des ordres de grandeur permet de montrer la cohérence de ce résultat. En effet, nous avons vu précédemment que le niveau d'isoprène sous le couvert durant les campagnes CANOPEE est de l'ordre de 4 ppbv en moyenne le jour, soit environ d'un facteur 8 à 10 fois supérieur aux niveaux d'isoprène mesurés sur le site d'Ersa durant CharMex. D'autre part nous avons estimé, par le rapport MVK+MACR/Isoprène, que la fraction d'isoprène oxydée en produits secondaires est supérieure d'un facteur 3 sur le site d'ERSA que sur le site de l'OHP (CANOPEE 2), la contribution de l'isoprène local en formaldéhyde serait donc grossièrement 3 fois supérieure sur le site de l'OHP. Sachant que les niveaux de formaldéhyde sont sensiblement équivalents sur les deux sites (FIGURE 5.3), la contribution de l'isoprène local au formaldéhyde est conservée dans ce rapport 3. Ce résultat est conforme au rapport 53%/17% que nous avons calculé précédemment.

4. Réactivité photochimique des COVB

La contribution de chacun des COV relative à la formation d'ozone, dépend de trois facteurs : de sa concentration atmosphérique, de sa réactivité avec les radicaux hydroxyles (« réactivité cinétique ») ainsi que du nombre de molécules d'ozone formées pour chaque molécule oxydée (« réactivité mécanistique ») (Seinfeld, 1991).

Ainsi, en première approximation, le potentiel de chaque COV à former de l'ozone dépend de la vitesse à laquelle il réagit dans l'atmosphère pour former des espèces radicalaires RO_2 . Pour chaque composé, une indication sur son impact à la pollution photochimique peut être donnée en calculant sa réactivité OH, c'est à dire en multipliant sa vitesse de réaction avec le radical OH, k_{COV-OH} , avec sa concentration atmosphérique. Il est important de souligner ici, que l'échelle de réactivité OH ne prend pas en compte d'autres processus de perte troposphériques tels que la photolyse et la réaction des COV avec les radicaux NO_3 ou l'ozone.

Dans le but d'apporter des informations quant à l'importance de chacun des composés, ou famille de composés, mesurés pendant les campagnes CANOPEE et ChArMEx, la réactivité OH pour l'ensemble de ces composés est calculée.

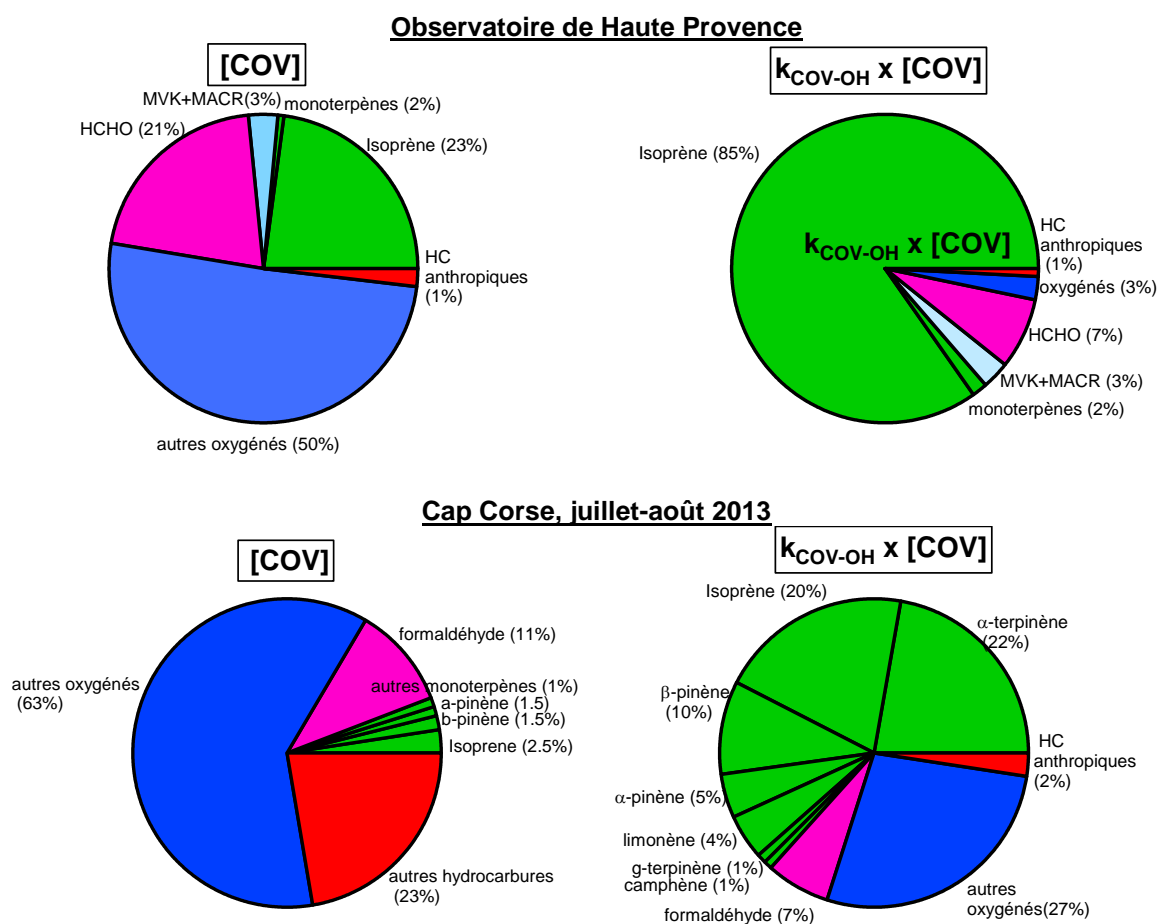


FIGURE 5.6 Importance relative des différents groupes de COV étudiés en termes de concentrations (gauche) et de réactivité OH (droite). Les calculs sont effectués à partir des moyennes de jour (10-17 h). Pour le cas de l'OHP, les données issues de la campagne CANOPEE 1 ont été utilisées, à l'exception du formaldéhyde qui a été mesuré uniquement pendant la campagne CANOPEE 2

Comme il est illustré sur la FIGURE 5.6, tandis que les COVB représentent en termes de teneurs atmosphériques moins de 30% des concentrations totales mesurées sur les deux sites d'étude, leurs indices de réactivité OH sont nettement plus élevés que ceux des hydrocarbures anthropiques ou des

composés oxygénés. En effet, les COV biogéniques et leurs produits d'oxydation sont responsables de 90% et 79% de la réactivité diurne totale des COV, calculée pour l'Observatoire de Haute Provence et le site du Cap Corse respectivement.

Ces résultats témoignent également de l'importance de la spéciation des monoterpènes. Les espèces très réactives de cette famille sont très peu documentées en raison des contraintes analytiques liées à leur mesure mais sont pourtant un puit majeur des radicaux OH. Par exemple, l' α -terpinène qui représente moins de 1% des concentrations totales en COVB sur le site du Cap Corse, est le puit majeur des radicaux OH et représente 25% de la réactivité totale calculée. Pourtant, à notre connaissance, l' α -terpinène a été mesuré dans l'air ambiant uniquement dans deux autres sites méditerranéens, tandis que les mesures de γ -terpinène sont les premières jamais réalisées dans toute la région (voir Chapitre 4 Tableau 4. 8). Ce manque d'informations concernant les niveaux de certains monoterpènes très réactifs fait défaut à la bonne compréhension de la chimie atmosphérique dans la région.

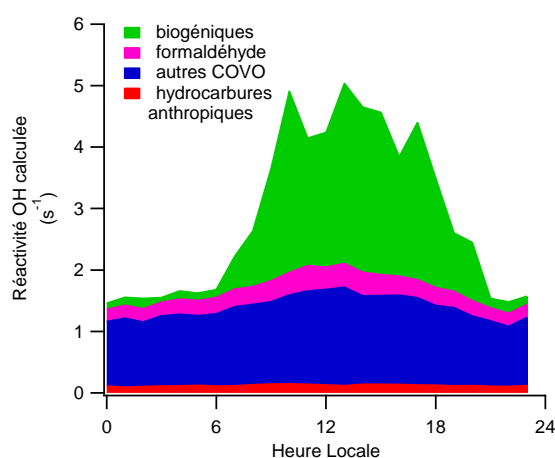


FIGURE 5.7 Cycle diurne moyen des réactivités calculées pour chaque groupe de composés à partir des mesures de la campagne ChArMEx SOP au Cap Corse.

Notons ici que les résultats présentés représentent la réactivité totale calculée (somme des réactivités OH pour tous les composés mesurés), qui est inférieure à la réactivité totale atmosphérique si des espèces non-mesurées contribuent également à la consommation des radicaux hydroxyles.

Afin d'évaluer l'importance des espèces non détectées, la réactivité totale atmosphérique a été mesurée par la Méthode Comparative de Réactivité (CRM) à l'OHP dans le cadre de la campagne CANOPEE 2, et au Cap Corse pendant la campagne ChArMEx SOP (thèse en cours, Nora Zannoni). La différence entre la réactivité totale mesurée et la réactivité calculée a ainsi permis d'estimer la réactivité manquante. Plus d'informations sur cette méthode sont disponibles dans les publications de A. C. Nölscher, (2014); Dolgorouky et al., (2012); et de Sinha et al., (2008).

Les résultats préliminaires de la campagne CANOPEE 2 sont représentés sur la FIGURE 5. 8. La réactivité calculée est basée sur les mesures de moins d'une vingtaine de composés. En particulier, un nombre limité d'hydrocarbures anthropiques a été pris en compte. Pourtant, la réactivité calculée à partir de ces mesures est égale à la réactivité totale mesurée, aux incertitudes de mesure près. Les espèces non mesurées sont donc négligeables en termes de réactivité OH. Il peut donc être conclut que les composés biogéniques contribuent à plus de 80% de la réactivité totale atmosphérique à l'Observatoire de Haute Provence. Notons ici, que la réactivité OH totale, n'inclut pas uniquement le puit OH des COV, mais également du méthane, du monoxyde de carbone et des oxydes d'azote.

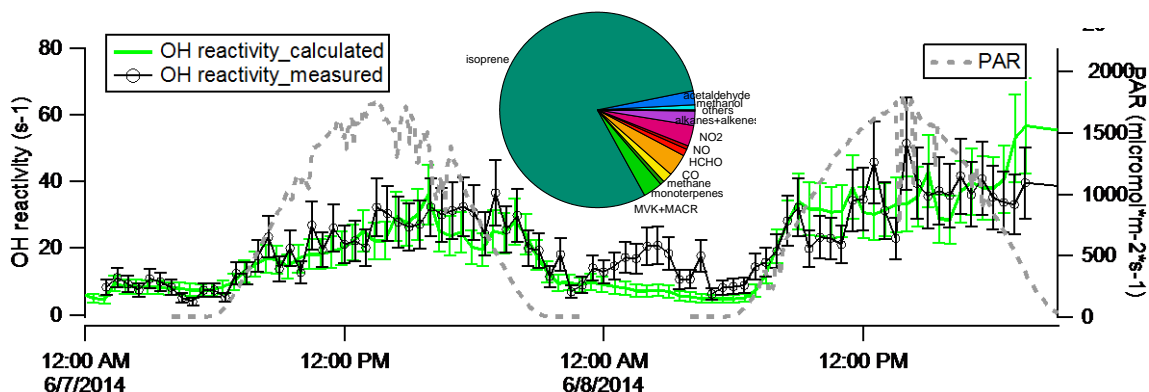


FIGURE 5.8 Réactivité totale mesurée par la méthode CRM et réactivité totale calculée ($\sum [\text{COV}]_i \times k_i$) à l'O₃HP dans le cadre de CANOPEE 2. Le diagramme circulaire indique la contribution de chaque composé ou groupe de composés à la réactivité calculée à partir des mesures effectuées au-dessus de la canopée (source: thèse N.Zannoni, LSCE).

Au Cap Corse la situation est différente. Avec plus de 70 molécules mesurées, le jeu de données est plus exhaustif que celui obtenu à l'Observatoire de Haute Provence. Pourtant, la réactivité manquante représente plus de 40% de la réactivité mesurée. Cette part significative de réactivité manquante met en évidence les limites quant à nos connaissances sur la composition de l'atmosphère. De nombreux auteurs ont suggéré par le passé que la végétation émettrait des molécules réactives, dont les structures ne sont pas connues à ce jour, mais qui participeraient au puit des radicaux OH (Di Carlo et al., 2004; Sinha et al., 2010). Compte tenu du fait que la somme des monoterpènes mesurés par PTR-MS est supérieure à la somme des cinq monoterpènes mesurés individuellement par chromatographie gazeuse, il est envisageable que d'autres structures de la même famille participent également au puit des radicaux OH. Néanmoins, ils ne permettraient pas à eux seuls d'expliquer la totalité de la réactivité manquante. En tenant compte du fort degré d'oxydation au Cap Corse, des composés oxygénés multi-fonctionnalisés intervenants plus loin dans les chaînes de réaction des COV pourraient également participer à la consommation des radicaux hydroxyles. Toutefois, l'analyse de la réactivité mesurée au Cap Corse est encore à un stade préliminaire, et ne permet pas d'interpréter avec assurance la nature de ces espèces non mesurées. Une étude plus approfondie de la variabilité de la réactivité manquante, en fonction des conditions météorologiques ou en utilisant des traceurs de sources d'émission, devrait apporter des indications quant à la nature des composés non mesurés (thèse en cours, N.Zannoni).

De façon générale, l'ensemble de ces résultats indique le rôle dominant des COVB sur la chimie de l'atmosphère, en particulier en Méditerranée, où leur potentiel d'émission est élevé et où les phénomènes de pollution photochimique sont particulièrement intenses en été.

5. Importance des COVB dans la production d'ozone

5.1. Régimes de production d'ozone

Lorsqu'on s'intéresse à la pollution photochimique, l'attention est portée principalement à la production d'ozone causée par la transformation des précurseurs chimiques primaires sous l'effet du rayonnement solaire. Pour étudier la formation d'ozone, il est nécessaire de déterminer les facteurs limitants (NO_x ou COV) dans les processus qui mènent à sa formation. Basé sur le diagramme isoplèthe de Seinfeld et Pandis, il apparaît que la production d'ozone dans les deux sites de mesures

est limitée par les oxydes d'azote (Seinfeld and Pandis, 2006). En effet, à l'OHP et au Cap Corse, les niveaux de NO_x sont très bas et le rapport de concentrations entre les hydrocarbures totaux et les oxydes d'azote est supérieur à 15. C'est donc la disponibilité en NO_x qui représente le facteur déterminant dans la production locale d'ozone. Pour cette raison, les hydrocarbures naturels ne devraient pas influencer de manière significative les quantités d'ozone produites localement.

Toutefois, si les masses d'air chargées en COV sont transportées au-dessus de zone urbaines plus polluées, leur rapport COV/NO_x peut alors diminuer et conduire à la formation d'ozone.

Pour déterminer l'impact d'une espèce chimique émise dans l'atmosphère, le point clé consiste à comparer le temps de transport et le temps de résidence atmosphérique de l'espèce. Une vitesse caractéristique du vent longitudinal (Ouest-Est) est de l'ordre de 10 m s^{-1} , tandis que celle du vent méridional (Nord-Sud) est plutôt de l'ordre des 2 m s^{-1} .

Ainsi, le temps nécessaire aux COVB émis à l'OHP pour atteindre le site urbain le plus proche (Forcalquier, situé à une distance de 6 km), est estimé à 12 minutes, en considérant une vitesse moyenne de 8 m s^{-1} . Basé sur l'équation EQ 5.1, et pour une concentration moyenne de radicaux OH égale à $5 \cdot 10^6 \text{ cm}^3 \text{ molec.}^{-1}$, il est alors estimé que moins de 30% de l'isoprène a disparu dans cet intervalle de temps de 12 minutes. En présence de NO_x suffisamment élevés, l'isoprène pourrait alors contribuer à la formation d'ozone sur le site de Forcalquier. Le temps nécessaire pour atteindre la commune de Manosque est plus long, estimé à 40 minutes. Ce n'est donc qu'une part assez faible des COV émis dans la forêt de l'OHP (~30% de l'isoprène) qui pourrait atteindre Manosque, pour réagir avec les NO_x et former de l'ozone.

$$[\text{ISOP}]_t = [\text{ISOP}]_0 \times \frac{1}{e^{k_{\text{ISOP-OH}} \times [\text{OH}]_{\text{moy}} \times t}} \quad \text{EQ 5.1}$$

De manière analogue, le temps nécessaire aux COVB émis à Erba pour atteindre Bastia est estimé à environ 1 heure. Dans cet intervalle de temps, plus de 80% de l'isoprène et 60% du β -pinène ont déjà été consommé.

Toutefois, il faut noter que l'OHP et le Cap Corse, représentent deux sites « idéaux », choisis volontairement afin d'être aussi loin que possible de régions urbaines. Cependant, les villes se trouvent souvent entourées de forêts et milieux semi-naturels, émetteurs en COVB (FIGURE 5. 9). A titre d'exemple, la commune de Forcalquier connaît un taux de boisement supérieur à 50%, dont plus de 44% est recouvert de chênes (source : L'Observatoire de la Forêt Méditerranéenne). Le chêne pubescent occupe également une large partie de la commune de Manosque. Située à 5 kilomètres au nord de la ville, la forêt de Pélicier est composée de chênes pubescents, ainsi que de pins noirs d'Autriche, de chênes verts, de pins d'Alep, de pins sylvestres et quelques cèdres. De même, la commune de Bastia présente d'importantes surfaces de maquis dans lesquels on peut trouver des espèces telles que des bruyères, des genêts, des arbousiers, et surtout des cistes. Des futaies, constituées essentiellement de chênes verts, sont également très présents sur le territoire communal.

Les niveaux moyens de NO_x sont de 5 ppbv à Manosque et de 8 ppbv à Bastia (FIGURE 5. 10). Ces données sont issues des réseaux de qualité de l'air, AIRPACA et QUALITAIRCORSE, assurant le suivi journalier de nombreux polluants. Basé sur les résultats d'une campagne de mesure intensive à Forcalquier, en août 2002, les niveaux de NO_x sont également estimés à 5 ppbv en moyenne dans la commune (AIR PACA, 2002). Les données de concentrations des COV ne sont pas disponibles, mais toutefois il est estimé un ratio COV/NO_x typique des zones urbaines ($4 < \text{COV}/\text{NO}_x < 8.2$). Dans tous les cas, ce rapport sera inférieur à 15. Dans ces conditions, les COV biogéniques devraient avoir un impact positif sur la production locale d'ozone.

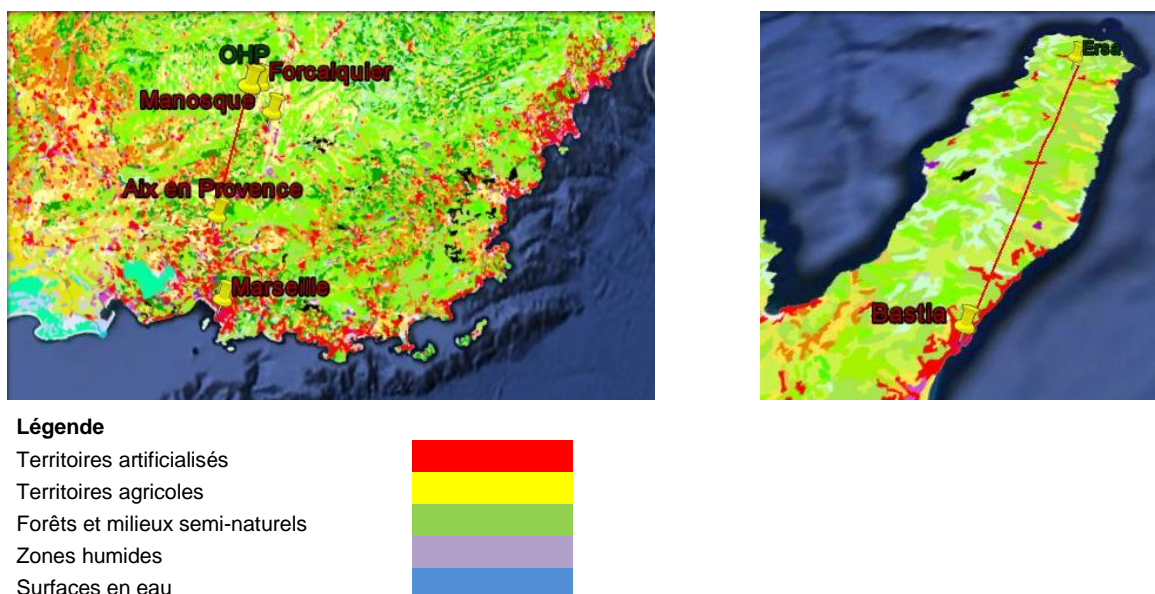


FIGURE 5.9 Cartographie de l'occupation des sols autour de la commune de Manosque et au Cap Corse. Représentation à partir de la base de données géographique CORINE land cover.

De par ce fait, l'examen de la contribution des COVB à la formation d'ozone est effectué à la fois pour des régimes limités en NO_x et pour des régimes limités en COV, afin d'étudier la formation d'ozone dans des sites de fond et dans des sites semi-ruraux ou urbains influencés à la fois par des sources biogéniques et anthropiques. Dans le deuxième cas, il sera supposé que les émissions de COVB de l'OHP sont représentatives des émissions à proximité de Manosque, et de manière analogue pour le Cap Corse et la ville de Bastia.

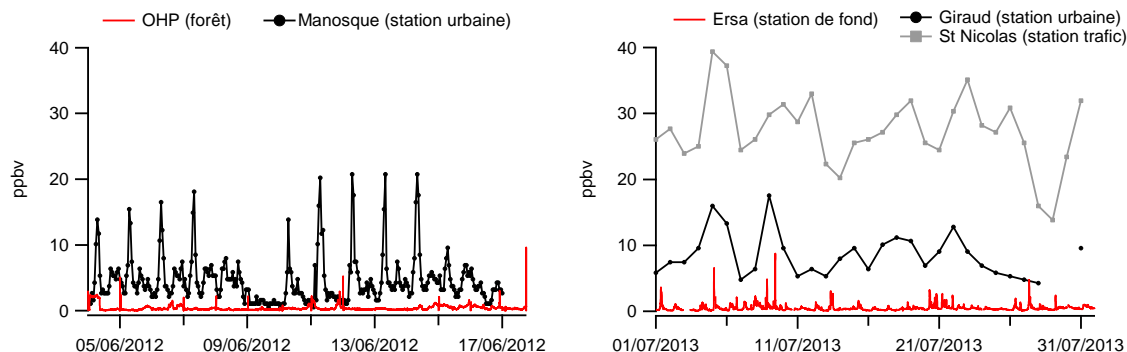


FIGURE 5.10 Séries temporelles des concentrations en oxydes d'azotes : (gauche) à l'OHP et dans la ville de Manosque située à une distance de 20 km. (droite) et à Ersa, ainsi que la station urbaine de Giraud et la station trafic de St Nicolas, situés situés à environ 30 km de la station. (source des données pour les stations urbaines et trafic : AIRPACA et qualitairstorse).

5.2. Contribution des COVB à la formation d'ozone

5.2.1. Méthode de réactivité incrémentielle

Afin d'évaluer la contribution des COVB émis à l'OHP et au Cap Corse à produire de l'ozone, la méthode de réactivité incrémentielle est utilisée. Cette méthode a été développée dans les années 90 par les groupes d'Atkinson et Seinfeld (Carter et Atkinson, 1987; Bowman and Seinfeld, 1994; Carter, 1995; Seinfeld and Pandis, 1998). La réactivité incrémentielle (IR_i) est définie comme la quantité d'ozone formée par quantité d'une espèce organique $\text{COV}_{(i)}$ ajoutée à un mélange de COV et NO_x :

$$IR_i = \Delta_i O_3 / \Delta[COV]_i, \quad \text{EQ.(5.2)}$$

Avec :

- $\Delta_i O_3$ (ppbv), qui représente le changement dans la concentration maximale résultant de l'ajout de $COV_{(i)}$
- $\Delta[COV]_i$ (ppb C), le changement incrémentiel dans la concentration de l'espèce $COV_{(i)}$ ajoutée

Les indices de réactivité incrémentielle développés par Bowman et Seinfeld (1994) pour des conditions rurales ($VOC/NO_x=20$) et urbaines ($VOC/NO_x=4$) sont représentés dans le TABLEAU 5. 1. Selon la tabulation de Bowman, les COV sont regroupés en familles selon leur réactivité OH. Les espèces de la famille ALK1 représentent les alcanes dont les vitesses de réaction k_{OH} sont inférieures à $10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ et contiennent en moyenne quatre carbones par molécules (C molec.⁻¹). Les alcanes avec $k_{OH} \geq 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ sont regroupés dans la famille ALK2 et possèdent en moyenne 8 C molec.⁻¹. Les alcènes avec $k_{OH} < 7.5 \cdot 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ sont regroupés sous le nom de OLE 1 (4 C molec.⁻¹), et ceux avec $k_{OH} \geq 7.5 \cdot 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ sous le nom de OLE2 (environ 5 C molec.⁻¹). Les mêmes indices de réactivité incrémentielle sont attribués à l'isoprène et aux monoterpènes, qui sont regroupés dans la famille des alcènes biogéniques (OLE 3, moyenne de 7 carbones par molécule). Les indices de réactivité des carbonyles ont été estimés à partir du formaldéhyde (HCHO), de l'acétaldéhyde (CCHO), du propionaldéhyde (RCHO) et de la méthylethylcétone (MEK).

Le regroupement des COV en famille de composés constitue une première approximation dans l'approche de la réactivité incrémentielle, mais permet toutefois d'apporter des indications quant à la production d'ozone photochimique.

TABLEAU 5. 1 Réactivités incrémentielles (ppbv O_3 ppbC⁻¹) d'après Bowman et Seinfeld (1994).

COV/ NO_x	4	20
<i>Carbonyles</i>		
HCHO	3.39	0.34
CCHO	1.21	0.0078
RCHO	1.49	0.017
MEK	0.18	0.008
<i>Alcanes</i>		
ALK1 ($k_{OH} < 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	0.065	0.037
ALK2 ($k_{OH} \geq 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	0.091	0.020
<i>Aromatiques</i>		
ARO1 ($k_{OH} < 2 \cdot 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	0.18	-0.11
ARO2 ($k_{OH} \geq 2 \cdot 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	0.94	-0.04
<i>Alcènes</i>		
Ethylène	0.66	0.17
OLE1 ($k_{OH} < 7.5 \cdot 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	0.85	0.079
OLE2 ($k_{OH} \geq 7.5 \cdot 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	1.05	0.047
OLE3 (biogéniques)	0.82	0.056

5.2.2. Concentrations d'ozone attribuables à la part des COVB oxydés au Cap Corse

Comme il a été montré dans le Chapitre 4, l'isoprène et les monoterpènes subissent des pertes importantes en raison de leur réactivité chimique, en particulier vis-à-vis des radicaux OH dans la journée. Par conséquent, le potentiel de formation d'ozone des COVB est sous-estimé lorsqu'il est basé uniquement sur les concentrations mesurées. Pour prendre en compte ces pertes, la quantité d'ozone issue de l'oxydation d'un composé $[COV]_i$ peut être calculée à partir de la quantité de composé ayant réagi ($\Delta[COV]_i$) et de sa réactivité incrémentielle IR_i , selon l'équation EQ 5.2. Cette méthode a été utilisée par le passé dans plusieurs études (Duane et al., 2002; Wiedinmyer et al., 2004b; Xie et al., 2008).

Cette approche a été appliquée uniquement sur les données de la campagne ChArMEx, où une part importante des COV a été consommée entre le moment de l'émission et celui de la mesure, et pour lesquelles les quantités $\Delta[COV]_i$ ont été estimées (Chapitre 4). La part de l'isoprène ayant réagi est supposée inférieure à l'OHP en raison du degré d'oxydation plus faible, comme indiqué par le rapport $[MVK+MACR]/[ISOP]$. Elle n'a pas été évaluée en raison des incertitudes importantes sur les concentrations des radicaux OH qui n'étaient pas mesurés sur cette campagne.

Les quantités moyennes $\Delta ISOP$ (2630 pptv), $\Delta \alpha\text{-pinène}$ (160 pptv) et $\Delta \beta\text{-pinène}$ (220 pptv) ont été utilisés dans ce calcul afin d'estimer la quantité d'ozone produite suite à la photo-oxydation de l'isoprène, de l' α -pinène et du β -pinène au Cap Corse. Les autres monoterpènes, plus réactifs, n'ont pas été pris en compte car la quantité ayant réagi est source de plus fortes incertitudes. Le calcul a été effectué pour chaque pas de temps, pour la période entre le 26 et 28 juillet 2013. Les résultats moyens sont présentés sur la FIGURE 5. 11.

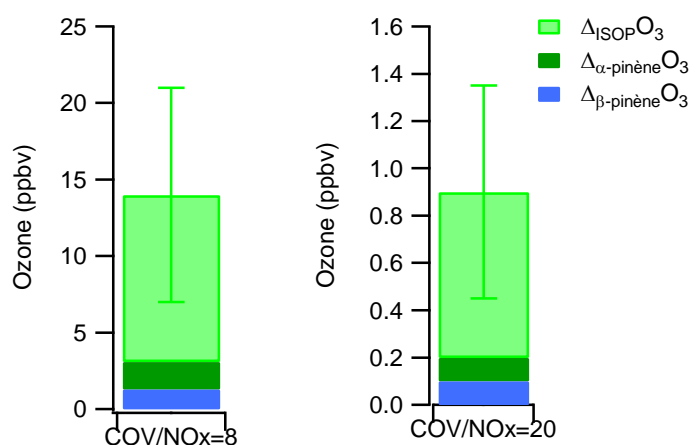


FIGURE 5. 11 Concentration moyenne d'ozone (ppbv) issue de la part d'isoprène et de α- et β-pinène ayant réagi, en conditions de NO_x urbaines (*gauche*) et rurales (*droite*)

Les niveaux d'ozone attribués à la photo-oxydation des COVB sous conditions de NO_x rurales sont très faibles. En moyenne, moins de 1 ppbv d'ozone formé (soit moins de 1% de la concentration totale d'ozone) peut s'expliquer par la photo-oxydation des COVB étudiés. Il est essentiel de souligner que les monoterpènes les plus réactifs n'ont pas été pris en compte ici. Néanmoins, ces monoterpènes réagissent rapidement avec l'ozone et de par ce fait, peuvent agir, pour ce dernier, en tant que « puits » plutôt que « sources ». C'est le cas en particulier de l'α-terpinène qui a une durée de vie vis-à-vis de l'ozone de l'ordre de quelques minutes.

En conditions de NO_x plus élevés ($\text{COV}/\text{NO}_x=4$), les COVB contribuent de manière significative à la formation d'ozone. L'isoprène, l' α - et le β -pinène ayant réagi peuvent mener à la formation de 11, 1 et 2 ppbv d'ozone respectivement, en présence de NO_x suffisants. Malgré le fait que le même indice de réactivité est considéré pour l'isoprène et les monoterpènes, les potentiels de formation d'ozone calculés pour l' α - et le β -pinène sont inférieurs d'un ordre de grandeur à celui de l'isoprène. Cet écart s'explique en partie par des concentrations ambiantes plus faibles, mais surtout par leur vitesse de réaction plus lente avec les radicaux OH, et donc à une quantité de composé ayant réagi ($\Delta[\text{COV}]_i$) moins importante. Il semble peut être évident, mais néanmoins important, de souligner que le potentiel de formation d'ozone des COV biogéniques est maximal en milieu de journée, lorsque les concentrations sont les plus élevées. Leur impact est donc important à prendre en compte car ils peuvent, dans ces conditions, contribuer aux pics de pollutions enregistrés l'été en milieu de journée, et aux dépassements réguliers des seuils de concentration d'ozone fixés par les normes européennes.

5.2.3. Potentiels de formation d'ozone

Une autre méthode pour estimer le potentiel de formation d'ozone des COVB consiste à multiplier la réactivité incrémentielle du COV considéré par sa concentration. Cette méthode permet d'évaluer l'ozone formé après réaction totale de l'espèce considérée. Cette approche est basée sur l'hypothèse que la quantité de COV mesurée subit une oxydation complète dans l'atmosphère. Elle peut être considérée comme valide pour l'isoprène en raison de sa forte réactivité atmosphérique. La validité de cette hypothèse se pose pour les alcanes et composés aromatiques moins réactifs. Néanmoins, cette approche permet d'avoir une idée quant au potentiel de chaque classe de composés à former de l'ozone. Les résultats de ces estimations sont présentés FIGURE 5. 12.

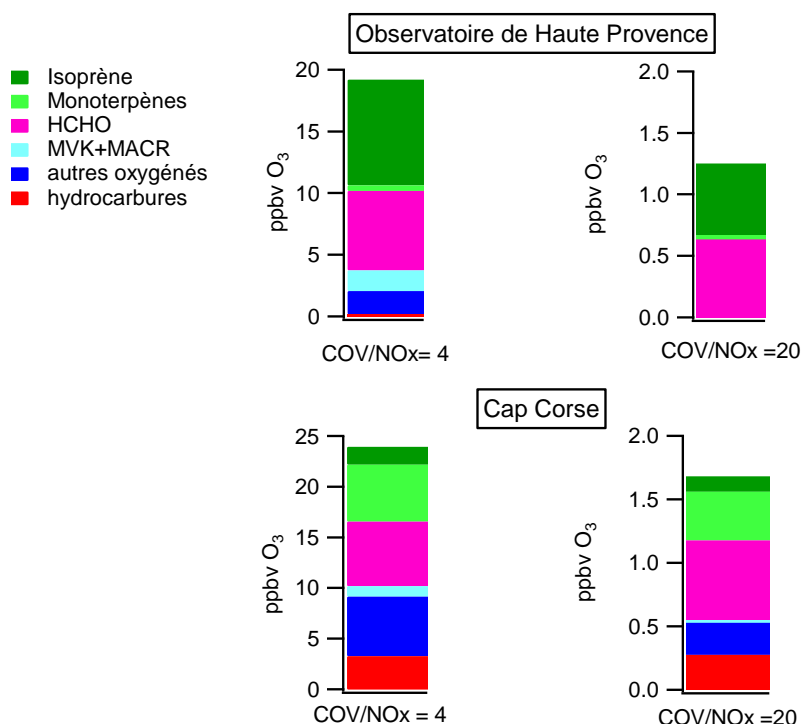


FIGURE 5. 12 Potentiel moyen de formation d'ozone (ppbv) calculé à partir des indices de réactivité incrémentielle et des concentrations moyennes diurnes des COV. Pour le cas de l'OHP, les données issues de la campagne CANOPEE 1 ont été utilisées, à l'exception du formaldéhyde qui a été mesuré uniquement pendant la campagne CANOPEE 2. Les estimations sont effectuées pour des cas urbains (ou semi-ruraux perturbés : $\text{COV}/\text{NO}_x=4$) et pour le cas de sites ruraux (non perturbés : $\text{COV}/\text{NO}_x=20$).

Selon ces calculs, le potentiel de formation d'ozone de la somme des COV est inférieur à 2 ppbv pour les sites ruraux non perturbés par des émissions de NO_x.

En revanche, en présence d'oxydes d'azote, le potentiel de production d'ozone est proche des 20 ppbv, ce qui représente plus de 40% des concentrations d'O₃ moyennes enregistrées à Manosque ou Bastia. En accord avec les résultats de la réactivité OH, il est observé que malgré les concentrations relativement faibles des COVB, ils peuvent avoir un impact important quant à la production d'ozone, en présence de NO_x. Dans ces conditions, leur potentiel de formation d'ozone peut atteindre les 10 ppbv. D'autres composés, comme le formaldéhyde ont également un fort potentiel de production d'ozone. En outre, la somme des COVB, de leurs premiers produits d'oxydation (MVK+MACR, nopinone et pinonaldéhyde) et du formaldéhyde contribuent à ~80% et 60% du potentiel d'ozone calculé à partir des concentrations mesurées à l'OHP et au Cap Corse respectivement. Néanmoins, ces valeurs représentent une limite supérieure, car elles sont estimées à partir des concentrations mesurées directement au-dessus de forts émetteurs. Dans des sites (semi)-ruraux perturbés, la végétation est probablement moins dense et les concentrations ambiantes des COVB plus faibles.

Le potentiel calculé des hydrocarbures anthropiques est faible (< 4 ppbv d'O₃) ce qui s'explique en partie par le nombre limité de composés mesurés à l'OHP et des faibles concentrations observées au Cap Corse.

Afin de mettre en perspective ces résultats, le potentiel de formation d'ozone des hydrocarbures anthropiques dans un environnement urbain (COV/NO_x≤4) est également étudié. Les niveaux des hydrocarbures sont issus des données publiées par le réseau de qualité de l'air AIR PACA pour la station de Prado/Castellane dans la ville de Marseille (Locoge and Troussier, 2004). Le calcul est basé sur les moyennes des données horaires de 21 COV (20 anthropiques + isoprène) pour les années 2001, 2002 et 2003. Les concentrations moyennes de chacun des composés ainsi que le potentiel de formation d'ozone sont représentés dans le TABLEAU 5. 2.

TABLEAU 5.2 Potentiels de formation d'ozone de 21 hydrocarbures calculés à partir de leurs concentrations atmosphériques moyennes pour les années 2001-2003, à Marseille.

Famille	Composés	Concentration totale moyenne (2001-2003) (ppbv)	Potentiel de formation d'ozone (ppbv d'O ₃)
ALK1	éthane, propane, isobutane, n-butane, iso-pentane, n-pentane, 2,2-diméthylbutane	11.8	2.74
ALK2	n-octane	0.06	0.05
ARO1	benzène, toluène, éthylbenzène	4.4	5.45
ARO2	m,p-xylène, o-xylène, 1,2,4-triméthylbenzène	2.79	21.4
OLE1	éthylène, propène, acétylène, 1-pentène	4.05	7.10
OLE2	isobutène, cis-2-pentène	0.32	1.45
OLE 3	isoprène	0.12	0.50
Somme		23.5	36

Selon nos calculs, en zone urbaine, les hydrocarbures anthropiques présentent un potentiel de formation d'ozone égal à 35.5 ppbv, et 75% de cette valeur s'explique par les composés aromatiques.

Pour un même rapport COV/NO_x, le potentiel de formation d'ozone calculé à partir des niveaux des COV dans un milieu urbain est donc supérieur à celui calculé à partir des concentrations d'un milieu rural fortement émetteur en COVB. Notons néanmoins, que le site urbain en question se trouve à proximité d'une artère très passante de la ville de Marseille et qu'il est donc sous l'influence de fortes sources de pollution.

Compte tenu du fait que les pics d'ozone sont généralement observées en périphérie des villes (en raison des concentrations plus faibles de NO et donc à une titration moins importante de l'ozone), il serait intéressant de pouvoir également comparer le potentiel de formation d'ozone des COV biogéniques et anthropiques dans des sites semi-ruraux où le régime de production reste néanmoins limité par les COV.

Notons finalement, que dans l'ensemble de la région méditerranéenne, il est estimé que les COVB participent à environ 10% de l'ozone formé par photo-oxydation, contre ~40% pour les composés anthropiques (Sartelet et al., 2012).

6. Perspectives d'étude: impact des COVB à la formation *in-situ* d'aérosols organiques secondaires (AOS)

Compte tenu de l'importance des concentrations des COVB dans les sites étudiés, et de leur forte réactivité, une autre question qui se pose concerne leur impact quant à la formation et la croissance de particules dans l'atmosphère.

Ainsi, pendant les campagnes de mesure CANOPEE 1 et ChArMEx SOP, des prélèvements sur filtre ont été effectués afin d'étudier la composition chimique de l'aérosol et d'apporter des informations quant à leurs précurseurs. Des méthodes analytiques ont été développées (par le LSCE et l'INERIS) en vue de caractériser structurellement des produits particuliers majeurs issus de l'oxydation de l'isoprène, ainsi que de l' α -pinène.

6.1. Indications de formation d'AOS biogéniques à l'OHP

A titre d'exemple, l'acide 2-méthylglycérique (ou acide dihydroxymonocarboxylique) a constitué un des traceurs de l'AOS d'isoprène pour la campagne CANOPEE 1. Cette molécule, détectée pour la première fois sur le site boisé de K-pusztas en Hongrie (Claeys et al., 2004, Ion et al., 2005), puis dans le parc national des Great Smoky Mountains de l'Etat du Tennessee aux Etats-Unis (Yu et al., 2005), serait formé par l'oxydation en phase particulaire de la méthacroléine et de l'acide méthacrylique, issus eux même de l'oxydation de l'isoprène.

L'acide 2-méthylglycérique a pu être détecté dans la forêt de l'OHP mais à des niveaux très faibles, proches des limites de détection. Sa concentration moyenne est de 2 ng m⁻³ (données préliminaires), c'est-à-dire inférieure à 1 pptv, ce qui correspond à 0.05% des concentrations moyennes de son précurseur. Notons que cette valeur ne permet pas d'estimer le rendement d'isoprène dans la phase particulaire, car pour cela il faudrait s'intéresser à l'ensemble de ses traceurs et non pas à un seul.

D'autre part, l'analyse des séries temporelles met en évidence une relation entre l'acide 2-méthylglycérique et l'isoprène (FIGURE 5. 13). En effet, les concentrations maximales de l'acide 2-méthylglycérique sont observées les journées les plus chaudes, lorsque les émissions biogéniques sont maximales. De manière similaire, les mesures *in-situ* de concentrations en nombre de particules indiquent une augmentation de la production de particules fines quelques heures après les pics journaliers d'isoprène (Halleman et al., 2014). L'ensemble de ces observations fournit donc de fortes

indications quant à l'implication de l'isoprène sur la formation des AOS à l'Observatoire de Haute Provence.

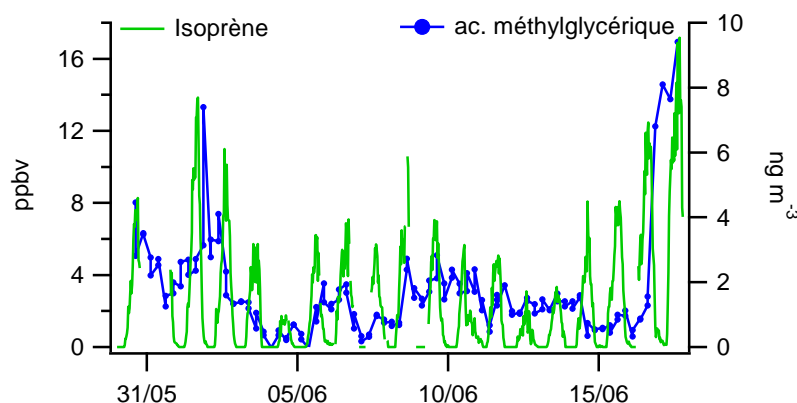


FIGURE 5.13 Concentrations d'isoprène, et de l'acide méthylglycérique dans la phase particulaire, mesurées à l'intérieur de la forêt de l'OHP pendant la campagne CANOPEE 1 (données LSCE).

6.2. Indications de formation d'AOS biogéniques au Cap Corse

Comme à l'OHP, l'identification en phase particulaire de produits d'oxydation d'isoprène et d'autres COVB sera utilisée pour déterminer les sources et précurseurs de l'aérosol organique secondaire. Ces données ne sont pas encore disponibles pour l'été 2013. Un suivi annuel par prélèvement sur filtres permet néanmoins de mettre en évidence la présence dans la phase particulaire de composés d'oxydation de l' α -pinène, tels que l'acide pinique et l'acide pinonique tout au long de l'année 2012. Ces résultats constituent une première indication sur la contribution des monoterpènes à la formation d'AOS au Cap Corse.

D'autre part, les analyses PMF (Positive Matrix Factorisation) des données d'aérosols organiques mesurés par ACSM (Aerosol Chemical Speciation Monitor) à l'été 2013, ont montré un facteur SV-OOA (Semi Volatile Oxygenated Organic Aerosol) présentant une variabilité diurne marquée en phase avec la photochimie (J.Sciare, ChArMEx workshop, Paris 2013). Le facteur SV-OOA représente les aérosols semi-volatils correspondant à une matière organique « jeune » (quelques heures à un jour). Cette variabilité dénote donc une formation locale d'AOS, mais qui représente une petite quantité en regard de la masse totale d'aérosol organique. Néanmoins, ces indications ne suffisent pas à montrer que cette fraction jeune de l'aérosol organique est issue d'émission locales et donc biogéniques. Elle pourrait être aussi bien formée à partir de COV transportés au Cap Corse que d'une réaction hétérogène de l'aérosol organique. En revanche, les concentrations élevées de monoterpènes, majeurs précurseurs de l'AOS à l'échelle globale (Hallquist et al., 2009), laissent penser que ces derniers contribuent à la formation de la fraction semi-volatile des aérosols.

Si les résultats présentés ici permettent de mettre en évidence des relations entre les émissions des COV biogéniques et les aérosols organiques secondaires, ils ne constituent que des premières évaluations.

La contrainte principale afin d'établir les liens entre les AOS et leurs précurseurs biogéniques, demeure dans le fait que les processus de formation ne sont pas instantanés. Ainsi, les processus de nucléation et de conversion gaz/particules se font généralement loin des sources d'émission biogénique, après vieillissement et transport des masses d'air et il n'est donc pas aisé d'établir des relations entre les précurseurs biogéniques et leurs produits d'oxydation dans la phase particulaire.

Il est donc nécessaire de poursuivre cet axe d'étude afin de caractériser plus précisément dans quelle mesure les COVB contribuent à formation ou croissance de particules dans l'atmosphère méditerranéenne et de renseigner les modes de transformation des produits d'oxydation des COVB constitutifs de l'AOS.

7. Conclusions du Chapitre 5

Ce chapitre avait pour objectif de mettre en perspective les résultats issus des deux campagnes phares de cette thèse : la campagne CANOPEE à l'Observatoire de Haute Provence, et la campagne ChArMEx au Cap Corse.

Pour cela une première comparaison a été effectuée en termes d'abondance des différents COV et de spéciation des COVB mesurés. Les deux sites se sont révélés être deux forts émetteurs en COV biogéniques. Ainsi, malgré leur temps de vie très faible dans l'atmosphère, les COVB représentent 23% des concentrations totales diurnes mesurées à l'OHP contre 10% au Cap Corse. A notre connaissance, parmi les écosystèmes méditerranéens étudiés à ce jour, le site de l'OHP fait partie des plus forts émetteurs en isoprène. A l'opposé, le Cap Corse fait partie des sites fortement émetteurs en monoterpènes. Les concentrations en COVO sont à l'inverse plus élevées au Cap Corse, en raison des conditions plus propices aux réactions de photochimie. Dans les deux cas, les composés oxygénés, représentent la famille de composés la plus importante en terme de concentrations en Corse et à l'OHP.

Comme il a été discuté tout au long de ce chapitre, l'étude de la composition atmosphérique en termes de concentrations, ne permet pas à elle seule d'appréhender l'importance relative de chacun des composés étudiés dans la chimie de l'atmosphère. Dans notre démarche, les échelles de réactivité OH, puis la réactivité incrémentielle ont été utilisées afin d'estimer la contribution des COVB dans la formation d'ozone.

Les résultats ont montré que les réactivités OH varient de plusieurs ordres de grandeurs d'une molécule à une autre. Ainsi, une espèce avec une concentration élevée n'est pas nécessairement un précurseur important de composés secondaires si elle est peu réactive. A l'inverse, des composés avec des plus faibles concentrations peuvent avoir un rôle important en chimie atmosphérique, car ils participent à la consommation de certaines espèces (les oxydants par exemple) et d'autre part à la formation de composés secondaires, peu ou pas émis dans l'atmosphère. Ainsi, l'isoprène et les composés de la famille des monoterpènes ont, malgré leurs faibles concentrations, un rôle déterminant dans les chaînes de réaction ayant lieu dans l'atmosphère méditerranéenne. A titre d'exemple, l'isoprène et ses produits d'oxydation représentent selon nos estimations plus de 90% de la réactivité totale dans l'atmosphère de l'OHP. Au cap Corse, les COVB représentent près de 80% de la réactivité calculée, mais une part importante de la réactivité atmosphérique totale n'est pas (encore) expliquée à ce jour. Ainsi, l'étude de la réactivité manquante permettra éventuellement d'apporter des nouvelles indications quant à la nature des composés non mesurés ayant un rôle déterminant dans la capacité oxydative de l'atmosphère.

Basé sur l'échelle de réactivité incrémentielle tabulée par Bowman and Seinfeld, (1994), il a été estimé que l'ozone attribuable à l'oxydation des hydrocarbures biogéniques, ainsi que le potentiel de formation d'ozone, sont négligeables pour des rapports COV/NO_x élevés.

L'impact des COVB sur la formation d'ozone est important dans des conditions où les NO_x sont élevés. Néanmoins, dans les grandes villes comme Marseille, les concentrations de COVB sont très faibles par rapport aux COV anthropiques. Ainsi la contribution relative des COVB est nettement inférieure à celle des COV anthropiques quant à la formation d'ozone. Le potentiel de formation d'ozone des COVB est plus important dans les zones semi-rurales à proximité des villes, qui sont réceptrices de masses d'air chargées en COVB et en NO_x.

En raison des temps de résidence très courts dans l'atmosphère, à la fois de COV et des NO_x, leurs concentrations connaissent de grandes variations sur de courtes échelles spatiales, et les transitions de régimes limités en NO_x ou en COV sont rapides et difficiles à déterminer. Ces résultats mettent donc en évidence la difficulté quant à l'estimation de l'impact des COVB à l'échelle régionale, et la nécessité d'utiliser des modèles de chimie-transport avec des résolutions spatiales et temporelles détaillées pouvant simuler les changements de régime de production d'ozone.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les observations et les mesures sur le terrain sont essentielles pour étendre nos connaissances actuelles sur les processus atmosphériques relatifs aux COVB. Elles ont par le passé contribué à de grandes découvertes. A titre d'exemple, l'hypothèse que les terpènes contribuent à la formation d'aérosols organiques secondaires a été formulée pour la première fois en 1960 par F.W Went, après qu'il ait observé une « brume bleue » au-dessus des forêts. Plus récemment, l'impossibilité de concilier les concentrations mesurées de radicaux hydroxyles dans des environnements riches en isoprène, avec les concentrations calculées par les modèles, a mis en évidence les lacunes dans notre connaissance du mécanisme d'oxydation de cette molécule. Dès lors, de nouvelles voies de réaction ont pu être explorées. Il ne s'agit ici que de deux exemples parmi de nombreux autres, mais qui permettent de souligner le besoin de poursuivre les mesures dans différents environnements à travers le monde. En effet, l'ensemble des processus importants au niveau des échanges biosphère-atmosphère ou de la chimie atmosphérique sont encore loin d'être identifiés et quantifiés.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail de recherche était de caractériser les COV biogéniques en région méditerranéenne, où leurs teneurs sont encore peu documentées et où de grandes incertitudes demeurent quant à leurs flux d'émissions et à leur importance relative dans les processus de réactions photochimiques. Les résultats de ces travaux peuvent se résumer en trois volets majeurs traitant des niveaux de concentration des composés biogéniques, des flux échangés, et de leur impact sur la formation de composés secondaires.

A travers les deux campagnes « phares » de cette thèse, la campagne CANOPEE à l'Observatoire de Haute Provence et la campagne ChArMEx SOP au Cap Corse, un grand nombre de composés gazeux ont pu être mesurés simultanément et en continu. Pour cela différents instruments analytiques ont été mis en œuvre, tels que la spectrométrie de masse par transfert de protons, la chromatographie gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme, ou la mesure du formaldéhyde par la méthode de Hantzsch.

Dans la forêt de l'Observatoire de Haute Provence, des concentrations en isoprène très élevées ont été mesurées, en particulier au sein de la canopée où elles ont atteint 16 ppbv les journées les plus chaudes. Les concentrations totales de COVB au Cap Corse sont inférieures à celles de l'OHP en raison de la végétation moins dense, mais représentent néanmoins 10% des concentrations totales de COV mesurées. Le plus grand contraste entre les deux sites d'étude réside toutefois dans la signature de ces émissions. Ainsi, tandis que l'isoprène est responsable de plus de 90% des COVB en termes de concentrations à l'OHP, il ne représente que 35% de leurs concentrations totales au Cap Corse. Les 65% restants sont composés de nombreux monoterpènes.

Au-delà de la détermination des niveaux de concentrations, nos études ont porté sur la compréhension des sources et puits des COVB.

Ainsi, la campagne intensive CANOPEE avait pour objectif de quantifier les émissions biogéniques ainsi que les processus de chimie intra-canopée. En ce sens, les mesures de flux de COV ont fourni des informations complémentaires aux mesures de concentrations. En particulier, elles ont permis de mettre en évidence et de chiffrer de manière directe les sources d'émissions primaires. Selon le facteur d'émission de $7.2 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ que nous avons déterminé, la forêt de chênes pubescents de l'OHP s'est révélé un des écosystèmes les plus fortement émetteurs d'isoprène à travers le monde. Les mesures de flux ont également mis en évidence la contribution biogénique aux niveaux ambiants de méthanol, même si les flux d'émissions sont un ordre de grandeur inférieurs à ceux de l'isoprène. En revanche, l'absence de flux positifs pour de nombreuses espèces oxygénées, en particulier l'acétone, l'acétaldéhyde ou le glycolaldéhyde indique que les émissions par la végétation ne contribuent pas de manière directe à leur budget atmosphérique sur le site.

Un des points forts de ce travail a consisté en la mise en œuvre d'approches complémentaires pour l'étude du transport et de la chimie intra-canopée (mesures à différentes échelles et modélisation) ainsi que la cohérence des résultats obtenus. Basés sur le temps nécessaire à une parcelle d'air pour être transportée du bas au sommet de la canopée, ainsi que sur la durée de vie de l'isoprène, il a été estimé que les réactions d'oxydation au sein-même de la canopée ont une importance mineure sur les flux nets d'isoprène entrant dans l'atmosphère. Cette hypothèse a été également confirmée par les estimations du modèle 1-D CACHE (Canopy Atmospheric CHemistry Emission model), selon lesquelles les processus intra-canopée sur le site de l'OHP peuvent mener à une réduction des flux d'isoprène de 5% au maximum (R. Forkel, KIT, communication personnelle).

Ce travail met d'autre part en évidence la difficulté de concilier des mesures à l'échelle du végétal à des mesures représentatives d'un écosystème entier. Même si selon nos estimations, la chimie sous le couvert forestier a peu d'impact sur les flux nets sortant de la canopée, des différences d'un facteur 2 ont été observées entre les estimations de flux à l'échelle de la branche et celles à l'échelle de la canopée. Il est néanmoins important de noter que ce facteur rentre dans la gamme des incertitudes liées à l'extrapolation des taux d'émission depuis la branche vers le sommet de la canopée. En effet, chacune des variables nécessaires au calcul est source d'erreurs dont il est difficile de s'affranchir sans l'utilisation d'un modèle représentant la structure et la dynamique intra-canopée.

Dans le cadre de projets futurs, l'utilisation du modèle unidimensionnel CACHE, devrait toutefois permettre de concilier les résultats obtenus par les deux méthodes. En effet, la forêt de l'OHP constitue un cas d'étude « simple » en raison de sa surface relativement homogène, couverte à plus de 80% de chênes pubescents. Néanmoins, dans le cas de forêts dont la végétation est hétérogène cet exercice peut s'avérer plus difficile. Alors que, les mesures à l'échelle du végétal sont nécessaires pour étudier l'impact de la phénologie des plantes et des conditions environnementales sur l'émission des COVB, nos résultats montrent que les mesures à l'échelle de la canopée sont plus appropriées pour estimer les flux d'un écosystème dans son ensemble car elles présentent un caractère intégrateur de la variabilité des facteurs d'émission dans les différentes couches de la canopée.

Au Cap Corse, les flux des COV n'ont pas été mis en œuvre car les conditions requises pour l'application des méthodes micro météorologiques n'étaient pas remplies. En effet, le relief élevé du

Cap Corse ainsi que la présence d'éoliennes sur le site sont deux éléments perturbateurs de la turbulence atmosphérique. Néanmoins, la richesse du jeu de données, obtenu par les équipes participantes pendant la campagne ChArMEx, réside dans le grand nombre d'espèces mesurées à une haute résolution temporelle. Ainsi, l'interprétation des séries de données a reposé en grande partie sur l'étude des corrélations entre variables. En particulier, l'étude des relations entre MVK+MACR et nopinone avec leurs précurseurs respectifs, l'isoprène et le β -pinène, a permis de calculer l'âge photochimique des COVB et l'importance du puit OH. Ces résultats ont montré que malgré la proximité des sources biogéniques, dans les conditions de photochimie intense qui ont caractérisées la campagne, les COVB disparaissent rapidement : les concentrations sur le site sont inférieures d'au moins un facteur 2 aux concentrations à la source.

Au vu de ces résultats, il a semblé pertinent de s'intéresser également aux produits issus de l'oxydation des COVB primaires. L'intérêt a été porté sur 12 composés oxygénés dont on sait qu'ils peuvent être issus de sources biogéniques. Toutefois, si certains COVO peuvent être considérés comme spécifiques d'un précurseur, d'autres COVO ont des origines beaucoup plus variées. Afin d'évaluer l'importance de la contribution biogénique aux niveaux des COVO, différentes méthodes basées sur des analyses uni- ou multivariées ont été employées : analyse factorielle, régressions linéaires simples et multiples. Les résultats qui en découlent indiquent que les composés oxygénés sont issus d'une source majoritairement secondaire. Ainsi, il a été montré que les composés tels que la méthylvinylcétone, la méthacroléine, la nopinone, le pinonaldéhyde, l'hydroxyacétone et le méthylglyoxal sont des produits de 1^{ère}, 2^{ème} ou 3^{ème} génération de l'isoprène. Selon nos estimations, plus de 17±4% du formaldéhyde produit *in-situ* est également issu de l'oxydation de l'isoprène. La contribution biogénique à la formation d'acétone a été évaluée à environ 8% en moyenne mais celle-ci peut atteindre 35% lorsque les conditions d'activité photochimique sont maximales. Il est néanmoins important de noter que ces valeurs sont données à titre indicatif et ne prétendent pas être quantitatives. En effet la complexité des phénomènes de production, destruction, dilution et transport a pour conséquence une grande imprécision dans l'évaluation de la contribution de chacune des sources pour l'ensemble de ces composés. Néanmoins, ces méthodes permettent d'apporter des indications quant à l'importance relative d'une source (ou d'un précurseur) par rapport à un(e) autre. De manière générale, malgré la proximité du Cap Corse de régions continentales polluées, les composés biogéniques et les produits oxygénés sont dominants par rapport aux composés anthropiques. Cette prédominance locale s'explique par la combinaison du fort potentiel d'émission de COVB en raison de la richesse végétale de la Corse, et des conditions de photochimie intense. Cela implique que les COV sont oxydés rapidement au cours de transport avant d'atteindre le site d'Ersa. L'étude des composés multifonctionnels (non disponibles à ce jour), permettra éventuellement de mettre en évidence l'apport longue-distance et le vieillissement photochimique des masses d'air originaires des pays limitrophes de la Méditerranée.

Au Cap Corse, comme à l'Observatoire de Haute Provence, les COV biogéniques représentent plus de 80% du puit des radicaux hydroxyles. Or, comme il a pu être discuté dans le chapitre 5, la production photochimique de l'ozone dépend fortement du degré de réactivité atmosphérique. Ainsi, les COVB, dont leur impact sur la chimie atmosphérique a été pendant longtemps sous-estimé, sont de potentiels forts précurseurs d'ozone. En présence de NO_x et pour des concentrations équivalentes à celles de l'OHP ou du Cap Corse, le potentiel des COVB à former de l'ozone a été évalué à 10 ppbv en moyenne. En revanche, il est négligeable dans des sites de fond peu influencés par les émissions anthropiques de NO_x.

Les résultats obtenus au cours de cette thèse seront utiles à l'ensemble des acteurs qui travaillent dans le domaine de la chimie atmosphérique :

Pour la communauté des expérimentateurs spécialistes des aérosols, les données de COVB obtenues pendant la campagne ChArMEx, seront utilisées dans des modèles sources-récepteurs de type PMF

(Positive Matrix Factorization) comme traceurs de la source biogénique de la fraction organique de l'aérosol.

Pour la communauté des modélisateurs, les mesures de flux de COVB permettront de mieux contraindre les modèles d'émission et d'évaluer la représentativité des modèles sur des écosystèmes encore peu documentés en matière de COVB. En ce sens, elles permettront de réaffiner les facteurs d'émission pour les types fonctionnels de végétation caractéristiques du pourtour méditerranéen.

Un projet est actuellement en cours, dont l'objectif est de compiler toutes les séries de données de flux d'isoprène qui ont été recueillies sur les forêts de chênes afin de vérifier si les variabilités des taux d'émission sont bien représentées, et dans quelle mesure, la prise en compte simultanée d'un ensemble de jeu de données peut permettre de mieux contraindre les modèles.

Finalement, ces travaux de thèse ouvrent également la voie à de nouvelles perspectives de recherche. A titre d'exemple, en raison de la nature de sa végétation fortement émettrice en isoprène et des conditions de faibles NO_x , l'Observatoire de Haute Provence pourrait constituer un «laboratoire» idéal pour réaliser des mesures simultanées de l'isoprène, de ses premiers produits d'oxydation ainsi que des radicaux hydroxyles. De telles mesures permettraient en effet de tester les nouvelles voies d'oxydation de l'isoprène récemment proposées (Fuchs et al., 2013; Peeters and Müller, 2010) et ainsi de vérifier si celles-ci permettent ou non de réconcilier les résultats expérimentaux avec les prédictions des modèles.

La poursuite des mesures sur le plus long terme sur un site comme celui du Cap Corse, permettrait d'étudier l'évolution des émissions de COVB en réponse aux contraintes environnementales, et les conséquences directes de ces changements sur les niveaux d'ozone à l'échelle régionale. Plusieurs paramètres pourraient en effet jouer un rôle important dans l'évolution de ces émissions (augmentation de la température et des concentrations de CO_2 , modification dans la distribution de la végétation etc.) avec des impacts potentiellement opposés dont l'effet résultant demeure mal connu aujourd'hui. *

BIBLIOGRAPHIE

Ammann, C., Brunner, A., Spirig, C., and Neftel, A. (2006). Technical note: Water vapour concentration and flux measurements with PTR-MS. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6, 4643–4651.

Anderson, L.G., Lanning, J.A., Barrell, R., Miyagishima, J., Jones, R.H., and Wolfe, P. (1996). Sources and sinks of formaldehyde and acetaldehyde: An analysis of Denver's ambient concentration data. *Atmospheric Environment* 30, 2113–2123.

Andreae, M.O., and Crutzen, P.J. (1997). Atmospheric Aerosols: Biogeochemical Sources and Role in Atmospheric Chemistry. *Science* 276, 1052–1058.

Andrés-Hernández, M.D., Kartal, D., Crowley, J.N., Sinha, V., Regelin, E., Martínez-Harder, M., Nenakhov, V., Williams, J., Harder, H., Bozem, H., et al. (2013). Diel peroxy radicals in a semi-industrial coastal area: nighttime formation of free radicals. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 5731–5749.

Apel, E.C. (2002). Measurement and interpretation of isoprene fluxes and isoprene, methacrolein, and methyl vinyl ketone mixing ratios at the PROPHET site during the 1998 Intensive. *Journal of Geophysical Research* 107.

Arey, J., Atkinson, R., and Aschmann, S.M. (1990). Product study of the gas-phase reactions of monoterpenes with the OH radical in the presence of NO_x. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012) 95, 18539–18546.

Arlander, D.W., Brüning, D., Schmidt, U., and Ehhalt, D.H. (1995). The tropospheric distribution of formaldehyde during TROPOZ II. *J Atmos Chem* 22, 251–269.

Aschmann, S.M., Reisseil, A., Atkinson, R., and Arey, J. (1998). Products of the gas phase reactions of the OH radical with α - and β -pinene in the presence of NO. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012) 103, 25553–25561.

Atkinson, R. (1990). Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 24, 1–41.

- Atkinson, R. (2000). Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmospheric Environment* 34, 2063–2101.
- Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Hampson, R.F., Kerr, J.A., Rossi, M.J., and Troe, J. (1999). Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry, Organic Species: Supplement VII. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 28, 191.
- Aubinet, M., Grelle, A., Ibrom, A., Rannik, Ü., Moncrieff, J., Foken, T., Kowalski, A.S., Martin, P.H., Berbigier, P., and Bernhofer, C. (1999). Estimates of the annual net carbon and water exchange of forests: the EUROFLUX methodology. *Advances in Ecological Research* 30, 113–175.
- Aubinet, M., Vesala, T., and Papale, D. (2012). *Eddy Covariance: A Practical Guide to Measurement and Data Analysis* (Springer).
- Aumont, B. (2005). *Modélisation de la chimie troposphérique*. Diplôme d'habilitation à diriger les recherches.
- Baghi, R., Durand, P., Jambert, C., Jarnot, C., Delon, C., Serça, D., Striebig, N., Ferlicoq, M., and Keravec, P. (2012). A new disjunct eddy-covariance system for BVOC flux measurements & validation on CO₂ and H₂O fluxes. *Atmospheric Measurement Techniques* 5, 3119–3132.
- Behnke, K., Ehling, B., Teuber, M., Bauerfeind, M., Louis, S., Hänsch, R., Polle, A., Bohlmann, J., and Schnitzler, J.-P. (2007). Transgenic, non-isoprene emitting poplars don't like it hot. *The Plant Journal* 51, 485–499.
- Biesenthal, T.A., Bottenheim, J.W., Shepson, P.B., Li, S.-M., and Brickell, P.C. (1998). The chemistry of biogenic hydrocarbons at a rural site in eastern Canada. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 103, 25487–25498.
- Blake, R.S., Monks, P.S., and Ellis, A.M. (2009). Proton-Transfer Reaction Mass Spectrometry. *Chemical Reviews* 109, 861–896.
- Boeckelmann, A. (2008). Monoterpene production and regulation in lavenders (*Lavandula angustifolia* and *Lavandula x intermedia*).
- Bonsang, B., Polle, C., and Lambert, G. (1992). Evidence for marine production of isoprene. *Geophysical Research Letters* 19, 1129–1132.
- Bowman, F.M., and Seinfeld, J.H. (1994). Ozone productivity of atmospheric organics. *J. Geophys. Res.* 99, 5309–5324.
- Brasseur, G.P., Prinn, R.G., Pszenny, A.A.P., and Project, I.G.A.C. (IGAC) (2003). *Atmospheric Chemistry in a Changing World: An Integration and Synthesis of a Decade of Tropospheric Chemistry Research; the International Global Atmospheric Chemistry Project of the International Geosphere-Biosphere Programme; with 22 Tables* (Springer Science & Business Media).
- Broadgate, W.J., Malin, G., Küpper, F.C., Thompson, A., and Liss, P.S. (2004). Isoprene and other non-methane hydrocarbons from seaweeds: a source of reactive hydrocarbons to the atmosphere. *Marine Chemistry* 88, 61–73.
- Brönnimann, S., Schuepbach, E., Zanis, P., Buchmann, B., and Wanner, H. (2000). A climatology of regional background ozone at different elevations in Switzerland (1992–1998). *Atmospheric Environment* 34, 5191–5198.
- Aan de Brugh, J.M.J., Henzing, J.S., Schaap, M., Morgan, W.T., van Heerwaarden, C.C., Weijers, E.P., Coe, H., and Krol, M.C. (2012). Modelling the partitioning of ammonium nitrate in the convective boundary layer. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12, 3005–3023.

- Cahill, T.M., Seaman, V.Y., Charles, M.J., Holzinger, R., and Goldstein, A.H. (2006). Secondary organic aerosols formed from oxidation of biogenic volatile organic compounds in the Sierra Nevada Mountains of California. *Journal of Geophysical Research* 111.
- Di Carlo, P., Brune, W.H., Martinez, M., Harder, H., Leshner, R., Ren, X., Thornberry, T., Carroll, M.A., Young, V., Shepson, P.B., et al. (2004). Missing OH reactivity in a forest: Evidence for unknown reactive biogenic VOCs. *Science* 304, 722–725.
- Carlton, A.G., Wiedinmyer, C., and Kroll, J.H. (2009). A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene.
- Carslaw, N., Creasey, D.J., Harrison, D., Heard, D.E., Hunter, M.C., Jacobs, P.J., Jenkin, M.E., Lee, J.D., Lewis, A.C., Pilling, M.J., et al. (2001). OH and HO₂ radical chemistry in a forested region of north-western Greece. *Atmospheric Environment* 35, 4725–4737.
- Cerqueira, M.A., Pio, C.A., Gomes, P.A., Matos, J.S., and Nunes, T.V. (2003). Volatile organic compounds in rural atmospheres of central Portugal. *Science of The Total Environment* 313, 49–60.
- Chameides, W.L., Lindsay, R.W., Richardson, J., and Kiang, C.S. (1988). The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog: Atlanta as a case study. *Science* 241, 1473–1475.
- Chevalier, A., Gheusi, F., Delmas, R., Ordóñez, C., Sarrat, C., Zbinden, R., Thouret, V., Athier, G., and Cousin, J.-M. (2007). Influence of altitude on ozone levels and variability in the lower troposphere: a ground-based study for western Europe over the period 2001–2004. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 4311–4326.
- Chiemchaisri, W., Visvanathan, C., and Jy, S.W. (2001). Effects of trace volatile organic compounds on methane oxidation. *Brazilian Archives of Biology and Technology* 44, 135–140.
- Christian, T.J., Kleiss, B., Yokelson, R.J., Holzinger, R., Crutzen, P.J., Hao, W.M., Shirai, T., and Blake, D.R. (2004). Comprehensive laboratory measurements of biomass-burning emissions: 2. First intercomparison of open-path FTIR, PTR-MS, and GC-MS/FID/ECD. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 109, n/a – n/a.
- Ciccioli, P., Fabozzi, C., Brancaleoni, E., Cecinato, A., Frattoni, M., Cieslik, S., Kotzias, D., Seufert, G., Foster, P., and Steinbrecher, R. (1997). Biogenic emission from the Mediterranean pseudosteppe ecosystem present in Castelporziano. *Atmospheric Environment* 31, Supplement 1, 167–175.
- Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Di Palo, V., Valentini, R., Tirone, G., Seufert, G., Bertin, N., Hansen, U., Csiky, O., et al. (1999). Emission of reactive terpene compounds from orange orchards and their removal by within-canopy processes. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 104, 8077–8094.
- Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M.O., Artaxo, P., et al. (2004a). Formation of Secondary Organic Aerosols Through Photooxidation of Isoprene. *Science* 303, 1173–1176.
- Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M.O., and Artaxo, P. (2004b). Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene. *Science* 303, 1173–1176.
- Claeys, M., Wang, W., Ion, A.C., Kourtchev, I., Gelencsér, A., and Maenhaut, W. (2004c). Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide. *Atmospheric Environment* 38, 4093–4098.
- Clarke, J.U. (1998). Evaluation of censored data methods to allow statistical comparisons among very small samples with below detection limit observations. *Environmental Science & Technology* 32, 177–183.

- A. C. Nölscher, T.B. (2014). Using total OH reactivity to assess isoprene photooxidation via measurement and model. *Atmospheric Environment* 89, 453–463.
- Cortinovis, J., Solmon, F., Serca, D., Sarraz, C., and Rosset, R. (2005). A simple modeling approach to study the regional impact of a Mediterranean forest isoprene emission on anthropogenic plumes. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5, 1915–1929.
- Courteau, R. (2011). La pollution de la Méditerranée : état et perspectives à l'horizon 2030 Rapport fait au nom de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques.
- Crounse, J.D., Paulot, F., Kjaergaard, H.G., and Wennberg, P.O. (2011). Peroxy radical isomerization in the oxidation of isoprene. *Physical Chemistry Chemical Physics* 13, 13607–13613.
- Curci, G., Beekmann, M., Vautard, R., Smiatek, G., Steinbrecher, R., Theloke, J., and Friedrich, R. (2009). Modelling study of the impact of isoprene and terpene biogenic emissions on European ozone levels. *Atmospheric Environment* 43, 1444–1455.
- Curci, G., Palmer, P.I., Kurosu, T.P., Chance, K., and Visconti, G. (2010). Estimating European volatile organic compound emissions using satellite observations of formaldehyde from the Ozone Monitoring Instrument. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 11501–11517.
- Darmais, S., Dutaur, L., Larsen, B., Cieslik, S., Luchetta, L., Simon, V., and Torres, L. (2000). Emission fluxes of VOC by orange trees determined by both relaxed eddy accumulation and vertical gradient approaches. *Chemosphere - Global Change Science* 2, 47–56.
- Davison, B., Taipale, R., Langford, B., Misztal, P., Fares, S., Matteucci, G., Loreto, F., Cape, J.N., Rinne, J., and Hewitt, C.N. (2009a). Concentrations and fluxes of biogenic volatile organic compounds above a Mediterranean macchia ecosystem in western Italy. *Biogeosciences* 6, 1655–1670.
- Davison, B., Taipale, R., Langford, B., Misztal, P., Fares, S., Matteucci, G., Loreto, F., Cape, J.N., Rinne, J., and Hewitt, C.N. (2009b). Concentrations and fluxes of biogenic volatile organic compounds above a Mediterranean macchia ecosystem in western Italy. *Biogeosciences* 6, 1655–1670.
- Dewick, P.M. (1999). The biosynthesis of C 5–C 25 terpenoid compounds. *Natural Product Reports* 16, 97–130.
- Dillon, T.J., and Crowley, J.N. (2008). Direct detection of OH formation in the reactions of HO 2 with CH 3 C (O) O 2 and other substituted peroxy radicals. *Atmospheric Chemistry and Physics* 8, 4877–4889.
- Dolgorouky, C., Gros, V., Sarda-Estève, R., Sinha, V., Williams, J., Marchand, N., Sauvage, S., Poulain, L., Sciare, J., and Bonsang, B. (2012). Total OH reactivity measurements in Paris during the 2010 MEGAPOLI winter campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12, 9593–9612.
- Duane, M., Poma, B., Rembges, D., Astorga, C., and Larsen, B.R. (2002). Isoprene and its degradation products as strong ozone precursors in Insubria, Northern Italy. *Atmos. Environ.* 36, 3867–3879.
- Dufour, G., Wittrock, F., Camredon, M., Beekmann, M., Richter, A., Aumont, B., and Burrows, J.P. (2009). SCIAMACHY formaldehyde observations: constraint for isoprene emission estimates over Europe? *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 1647–1664.
- Dyer, A.J. (1974). A review of flux-profile relationships. *Boundary-Layer Meteorol* 7, 363–372.
- Evans, R.C., Tingey, D.T., and Gumpertz, M.L. (1985). Interspecies variation in terpenoid emissions from Engelmann and Sitka spruce seedlings. *Forest Science* 31, 132–142.
- Fall, R. (1999). Biogenic emissions of volatile organic compounds from higher plants. *Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere* 41–96.

Foken, T., and Wichura, B. (1996). Tools for quality assessment of surface-based flux measurements. *Agricultural and Forest Meteorology* 78, 83–105.

Forkel, R., Klemm, O., Graus, M., Rappenglück, B., Stockwell, W.R., Grabmer, W., Held, A., Hansel, A., and Steinbrecher, R. (2006). Trace gas exchange and gas phase chemistry in a Norway spruce forest: A study with a coupled 1-dimensional canopy atmospheric chemistry emission model. *Atmospheric Environment* 40, *Supplement 1*, 28–42.

Fortems-Cheiney, A., Chevallier, F., Pison, I., Bousquet, P., Saunois, M., Szopa, S., Cressot, C., Kurosu, T.P., Chance, K., and Fried, A. (2012). The formaldehyde budget as seen by a global-scale multi-constraint and multi-species inversion system. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 6699–6721.

Fuchs, H., Hofzumahaus, A., Rohrer, F., Bohn, B., Brauers, T., Dorn, H.P., Häsel, R., Holland, F., Kaminski, M., and Li, X. (2013). Experimental evidence for efficient hydroxyl radical regeneration in isoprene oxidation. *Nature Geoscience*.

Fuentes, J.D., Lerdau, M., Atkinson, R., Baldocchi, D., Bottenheim, J.W., Ciccioli, P., Lamb, B., Geron, C., Gu, L., Guenther, A., et al. (2000). Biogenic hydrocarbons in the atmospheric boundary layer: a review. *BULLETIN-AMERICAN METEOROLOGICAL SOCIETY* 81, 1537–1576.

Gaimoz, C. (2009). Caractérisation expérimentale des sources de composés organiques volatils dans deux mégapoles contrastées : Paris et Pékin.

Garland, J.A. (1977). The Dry Deposition of Sulphur Dioxide to Land and Water Surfaces. *Proc. R. Soc. Lond. A* 354, 245–268.

Genard-Zielinski, A.-C., Boissard, C., Fernandez, C., Kalogridis, C., Lathièr, J., Gros, V., Bonnaire, N., and Ormeño, E. (2014). Variability of BVOC emissions from a Mediterranean mixed forest in southern France with a focus on *Quercus pubescens*. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 14, 17225–17261.

Geron, C., Guenther, A., Sharkey, T., and Arnts, R.R. (2000). Temporal variability in basal isoprene emission factor. *Tree Physiology* 20, 799–805.

Giannakopoulos, C., Le Sager, P., Bindi, M., Moriondo, M., Kostopoulou, E., and Goodess, C.M. (2009). Climatic changes and associated impacts in the Mediterranean resulting from a 2 C global warming. *Global and Planetary Change* 68, 209–224.

Giorgi, F. (2006). Climate change hot-spots. *Geophysical Research Letters* 33.

Goldstein, A.H., and Schade, G.W. (2000). Quantifying biogenic and anthropogenic contributions to acetone mixing ratios in a rural environment. *Atmospheric Environment* 34, 4997–5006.

Goldstein, A.H., Goulden, M.L., Munger, J.W., Wofsy, S.C., and Geron, C.D. (1998). Seasonal course of isoprene emissions from a midlatitude deciduous forest. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 103, 31045–31056.

De Gouw, J., and Warneke, C. (2006). Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews* 26, 223–257.

De Gouw, J., and Warneke, C. (2007). Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews* 26, 223–257.

Graus, M., Schnitzler, J.-P., Hansel, A., Cojocariu, C., Rennenberg, H., Wisthaler, A., and Kreuzwieser, J. (2004). Transient release of oxygenated volatile organic compounds during light-dark transitions in grey poplar leaves. *Plant Physiology* 135, 1967–1975.

- Griffin, R.J., Cocker, D.R., Flagan, R.C., and Seinfeld, J.H. (1999a). Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 104, 3555–3567.
- Griffin, R.J., Cocker, D.R., and Seinfeld, J.H. (1999b). Incremental Aerosol Reactivity: Application to Aromatic and Biogenic Hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 33, 2403–2408.
- Gros, V., Tsigaridis, K., Bonsang, B., Kanakidou, M., and Pio, C. (2002). Factors controlling the diurnal variation of CO above a forested area in southeast Europe. *Atmospheric Environment* 36, 3127–3135.
- Guenther, A., Hewitt, C.N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., Mckay, W.A., et al. (1995). A global model of natural volatile organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 100, 8873–8892.
- Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P.I., and Geron, C. (2006). Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmos. Chem. Phys.* 6, 3181–3210.
- Guenther, A.B., Monson, R.K., and Fall, R. (1991). Isoprene and monoterpene emission rate variability: observations with eucalyptus and emission rate algorithm development. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012) 96, 10799–10808.
- Guenther, A.B., Zimmerman, P.R., Harley, P.C., Monson, R.K., and Fall, R. (1993a). Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model evaluations and sensitivity analyses. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 98, 12609–12617.
- Guenther, A.B., Zimmerman, P.R., Harley, P.C., Monson, R.K., and Fall, R. (1993b). Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model evaluations and sensitivity analyses. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 98, 12609–12617.
- Guenther, A.B., Jiang, X., Heald, C.L., Sakulyanontvittaya, T., Duhl, T., Emmons, L.K., and Wang, X. (2012a). The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions. *Geoscientific Model Development* 5, 1471–1492.
- Guenther, A.B., Jiang, X., Heald, C.L., Sakulyanontvittaya, T., Duhl, T., Emmons, L.K., and Wang, X. (2012b). The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions. *Geoscientific Model Development* 5, 1471–1492.
- Haase, K.B., Keene, W.C., Pszenny, A.A.P., Mayne, H.R., Talbot, R.W., and Sive, B.C. (2012). Calibration and intercomparison of acetic acid measurements using proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS). *Atmos. Meas. Tech.* 5, 2739–2750.
- Hakola, H., Arey, J., Aschmann, S.M., and Atkinson, R. (1994). Product formation from the gas-phase reactions of OH radicals and O₃ with a series of monoterpenes. *Journal of Atmospheric Chemistry* 18, 75–102.
- Hallemans, E., Ustache, C., Verlhac, S., Aujay, R., Kalogridis, C., Bonsang, B., Gros, V., Lathière, J., Doussin, J.-F., Albinet, A., et al. (2014). Secondary organic aerosol from isoprene photo-oxidation in a white oak forest (France): formation, evolution and molecular chemical characterization of gaseous and particulate phases (Biogenic Hydrocarbons and the Atmosphere Gordon Research Conference, Costa Brava, Spain).
- Hallquist, M., Wängberg, I., Ljungström, E., Barnes, I., and Becker, K.-H. (1999). Aerosol and product yields from NO₃ radical-initiated oxidation of selected monoterpenes. *Environmental Science & Technology* 33, 553–559.
- Hallquist, M., Wenger, J.C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N.M., George, C., and Goldstein, A.H. (2009). The formation, properties and impact of

secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 5155–5236.

Hansel, A., Singer, W., Wisthaler, A., Schwarzmann, M., and Lindinger, W. (1997). Energy dependencies of the proton transfer reactions $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{OH}^+ + \text{H}_2\text{O}$. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 167–168, 697–703.

Hao, L.Q., Romakkaniemi, S., Yli-Pirilä, P., Joutsensaari, J., Kortelainen, A., Kroll, J.H., Miettinen, P., Vaattovaara, P., Tiitta, P., and Jaatinen, A. (2011). Mass yields of secondary organic aerosols from the oxidation of α -pinene and real plant emissions. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 1367–1378.

Harrison, D., Hunter, M.C., Lewis, A.C., Seakins, P.W., Nunes, T.V., and Pio, C.A. (2001). Isoprene and monoterpene emission from the coniferous species *Abies Borisii-regis*—implications for regional air chemistry in Greece. *Atmospheric Environment* 35, 4687–4698.

Hatakeyama, S., Izumi, K., Fukuyama, T., Akimoto, H., and Washida, N. (1991). Reactions of OH with α -pinene and β -pinene in air: Estimate of global CO production from the atmospheric oxidation of terpenes. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012) 96, 947–958.

Helsel, D.R., and Hirsch, R.M. (1992). *Statistical methods in water resources* (Elsevier).

Hoffmann, T., Odum, J.R., Bowman, F., Collins, D., Klockow, D., Flagan, R.C., and Seinfeld, J.H. (1997). Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *Journal of Atmospheric Chemistry* 26, 189–222.

Holopainen, J.K., and Gershenson, J. (2010). Multiple stress factors and the emission of plant VOCs. *Trends in Plant Science* 15, 176–184.

Holzinger, R., Sanhueza, E., von Kuhlmann, R., Kleiss, B., Donoso, L., and Crutzen, P.J. (2002). Diurnal cycles and seasonal variation of isoprene and its oxidation products in the tropical savanna atmosphere. *Global Biogeochemical Cycles* 16, 22–1 – 22–13.

Horst, T.W. (1997). A SIMPLE FORMULA FOR ATTENUATION OF EDDY FLUXES MEASURED WITH FIRST-ORDER-RESPONSE SCALAR SENSORS. *Boundary-Layer Meteorology* 82, 219–233.

Inventaire Forestier National (2006). Résultats du troisième inventaire forestier. Départements de Haute-Corse (2004) et de Corse-du-Sud (2003).

Ion, A.C., Vermeylen, R., Kourtchev, I., Cafmeyer, J., Chi, X., Gelencsér, A., Maenhaut, W., and Claeys, M. (2005). Polar organic compounds in rural PM_{2.5} aerosols from K-puszt, Hungary, during a 2003 summer field campaign: Sources and diel variations. *Atmos. Chem. Phys.* 5, 1805–1814.

Jacob, D.J., and Wofsy, S.C. (1988). Photochemistry of biogenic emissions over the Amazon forest. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 93, 1477–1486.

Jacob, D.J., Field, B.D., Jin, E.M., Bey, I., Li, Q., Logan, J.A., Yantosca, R.M., and Singh, H.B. (2002). Atmospheric budget of acetone. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 107, ACH 5–1 – ACH 5–17.

Jacob, D.J., Field, B.D., Li, Q., Blake, D.R., de Gouw, J., Warneke, C., Hansel, A., Wisthaler, A., Singh, H.B., and Guenther, A. (2005). Global budget of methanol: Constraints from atmospheric observations. *J. Geophys. Res.* 110, D08303.

Jaoui, M., and Kamens, R.M. (2003). Mass Balance of Gaseous and Particulate Products from β -Pinene/O₃/Air in the Absence of Light and β -Pinene/NO_x/Air in the Presence of Natural Sunlight. *Journal of Atmospheric Chemistry* 45, 101–141.

- Jardine, K., Karl, T., Lerdau, M., Harley, P., Guenther, A., and Mak, J.E. (2009). Carbon isotope analysis of acetaldehyde emitted from leaves following mechanical stress and anoxia. *Plant Biology* 11, 591–597.
- Jonsson, V.A., Hallquist, M., and Ljungström, E. (2006). Impact of humidity on the ozone initiated oxidation of limonene, Δ^3 -carene, and α -pinene. *Environmental Science & Technology* 40, 188–194.
- Junkermann, W. (2009). On the distribution of formaldehyde in the western Po-Valley, Italy, during FORMAT 2002/2003. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 9187–9196.
- Kalabokas, P.D., and Repapis, C.C. (2004). A climatological study of rural surface ozone in central Greece. *Atmos. Chem. Phys.* 4, 1139–1147.
- Kalabokas, P., Bartzis, J.G., Bomboi, T., Ciccioli, P., Cieslik, S., Dlugi, R., Foster, P., Kotzias, D., and Steinbrecher, R. (1997). Ambient atmospheric trace gas concentrations and meteorological parameters during the first BEMA measuring campaign on May 1994 at Castelporziano, Italy. *Atmospheric Environment* 31, Supplement 1, 67–77.
- Kalabokas, P.D., Volz-Thomas, A., Brioude, J., Thouret, V., Cammas, J.-P., and Repapis, C.C. (2007). Vertical ozone measurements in the troposphere over the Eastern Mediterranean and comparison with Central Europe. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 3783–3790.
- Kalogridis, C., Gros, V., Sarda-Estève, R., Langford, B., Loubet, B., Bonsang, B., Bonnaire, N., Nemitz, E., Genard, A.-C., Boissard, C., et al. (2014). Concentrations and fluxes of isoprene and oxygenated VOCs at a French Mediterranean oak forest. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 871–917.
- Kanakidou, M., Bonsang, B., Le Roulley, J.C., Lambert, G., Martin, D., and Sennequier, G. (1988). Marine source of atmospheric acetylene. *Nature* 333, 51–52.
- Karl, T., Harley, P., Guenther, A., Rasmussen, R., Baker, B., Jardine, K., Nemitz, E., and others (2005). The bi-directional exchange of oxygenated VOCs between a loblolly pine (< i> Pinus taeda</i>) plantation and the atmosphere. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5, 3015–3031.
- Karl, T., Guenther, A., Yokelson, R.J., Greenberg, J., Potosnak, M., Blake, D.R., and Artaxo, P. (2007). The tropical forest and fire emissions experiment: Emission, chemistry, and transport of biogenic volatile organic compounds in the lower atmosphere over Amazonia. *Journal of Geophysical Research* 112.
- Karl, T., Guenther, A., Turnipseed, A., Tyndall, G., Artaxo, P., and Martin, S. (2009). Rapid formation of isoprene photo-oxidation products observed in Amazonia. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 7753–7767.
- Karl, T., Harley, P., Emmons, L., Thornton, B., Guenther, A., Basu, C., Turnipseed, A., and Jardine, K. (2010). Efficient Atmospheric Cleansing of Oxidized Organic Trace Gases by Vegetation. *Science* 330, 816–819.
- Karl, T.G., Spirig, C., Rinne, J., Stroud, C., Prevost, P., Greenberg, J., Fall, R., and Guenther, A. (2002). Virtual disjunct eddy covariance measurements of organic compound fluxes from a subalpine forest using proton transfer reaction mass spectrometry. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2, 279–291.
- Kavouras, I.G., and Stephanou, E.G. (2002). Direct Evidence of Atmospheric Secondary Organic Aerosol Formation in Forest Atmosphere through Heteromolecular Nucleation. *Environ. Sci. Technol.* 36, 5083–5091.
- Kavouras, I.G., Mihalopoulos, N., and Stephanou, E.G. (1998). Formation of atmospheric particles from organic acids produced by forests. *Nature* 395, 683–686.

Keenan, T., Niinemets, Ü., Sabate, S., Gracia, C., and Penuelas, J. (2009). Process based inventory of isoprenoid emissions from European forests: model comparisons, current knowledge and uncertainties. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 4053–4076.

Kesselmeier, J., and Staudt, M. (1999). Biogenic volatile organic compounds (VOC): an overview on emission, physiology and ecology. *Journal of Atmospheric Chemistry* 33, 23–88.

Kesselmeier, J., Bode, K., Hofmann, U., Müller, H., Schäfer, L., Wolf, A., Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Cecinato, A., and Frattoni, M. (1997). Emission of short chained organic acids, aldehydes and monoterpenes from *Quercus ilex* L. and *Pinus pinea* L. in relation to physiological activities, carbon budget and emission algorithms. *Atmospheric Environment* 31, 119–133.

Kesselmeier, J., Bode, K., Schäfer, L., Schebeske, G., Wolf, A., Brancaleoni, E., Cecinato, A., Ciccioli, P., Frattoni, M., Dutaur, L., et al. (1998). Simultaneous field measurements of terpene and isoprene emissions from two dominant mediterranean oak species in relation to a North American species. *Atmospheric Environment* 32, 1947–1953.

Kesselmeier J., and Staudt M. Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology. *Journal of Atmospheric Chemistry* 33, 23–88.

Kirstine, W., Galbally, I., Ye, Y., and Hooper, M. (1998). Emissions of volatile organic compounds (primarily oxygenated species) from pasture. *J. Geophys. Res.* 103, 10605–10619.

Kleist, E., Mentel, T.F., Andres, S., Bohne, A., Folkers, A., Kiendler-Scharr, A., Rudich, Y., Springer, M., Tillmann, R., and Wildt, J. (2012). Irreversible impacts of heat on the emissions of monoterpenes, sesquiterpenes, phenolic BVOC and green leaf volatiles from several tree species. *Biogeosciences* 9, 5111–5123.

Kourtidis, K. (2002). Regional levels of ozone in the troposphere over eastern Mediterranean. *Journal of Geophysical Research* 107.

Kouvarakis, G., Tsigaridis, K., Kanakidou, M., and Mihalopoulos, N. (2000). Temporal variations of surface regional background ozone over Crete Island in the southeast Mediterranean. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 105, 4399–4407.

Kroll, J.H., Ng, N.L., Murphy, S.M., Flagan, R.C., and Seinfeld, J.H. (2005). Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation under high-NO_x conditions. *Geophysical Research Letters* 32, L18808.

Kroll, J.H., Ng, N.L., Murphy, S.M., Flagan, R.C., and Seinfeld, J.H. (2006). Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation. *Environmental Science & Technology* 40, 1869–1877.

Kuhn, U., Andreae, M.O., Ammann, C., Araujo, A.C., Brancaleoni, E., Ciccioli, P., Dindorf, T., Frattoni, M., Gatti, L.V., Ganzeveld, L., et al. (2007). Isoprene and monoterpene fluxes from Central Amazonian rainforest inferred from tower-based and airborne measurements, and implications on the atmospheric chemistry and the local carbon budget. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 2855–2879.

Kukui, A., Ancellet, G., and Bras, G.L. (2008). Chemical ionisation mass spectrometer for measurements of OH and Peroxy radical concentrations in moderately polluted atmospheres. *J Atmos Chem* 61, 133–154.

Laffineur, Q. (2012). Long-term study of biogenic volatile organic compound exchanges in a forest ecosystem.

Laffineur, Q., Aubinet, M., Schoon, N., Amelynck, C., Mueller, J.-F., Dewulf, J., Van Langenhove, H., Steppe, K., Simpraga, M., and Heinesch, B. (2011). Isoprene and monoterpene emissions from a mixed temperate forest RID F-3549-2011. *Atmos. Environ.* 45, 3157–3168.

- Langford, B., Davison, B., Nemitz, E., and Hewitt, C.N. (2009). Mixing ratios and eddy covariance flux measurements of volatile organic compounds from an urban canopy (Manchester, UK). *Atmos. Chem. Phys.* 9, 1971–1987.
- Langford, B., Misztal, P.K., Nemitz, E., Davison, B., Helfter, C., Pugh, T.A.M., MacKenzie, A.R., Lim, S.F., and Hewitt, C.N. (2010). Fluxes and concentrations of volatile organic compounds from a South-East Asian tropical rainforest. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 10, 11975–12021.
- Laohawornkitkul, J., Taylor, J.E., Paul, N.D., and Hewitt, C.N. (2009). Biogenic volatile organic compounds in the Earth system. *New Phytologist* 183, 27–51.
- Larsen, B.R., Di Bella, D., Glasius, M., Winterhalter, R., Jensen, N.R., and Hjorth, J. (2001). Gas-phase OH oxidation of monoterpenes: Gaseous and particulate products. *Journal of Atmospheric Chemistry* 38, 231–276.
- Lee, A., Schade, G.W., Holzinger, R., and Goldstein, A.H. (2005). A comparison of new measurements of total monoterpene flux with improved measurements of speciated monoterpene flux. *Atmos. Chem. Phys.* 5, 505–513.
- Lee, J.D., Lewis, A.C., Monks, P.S., Jacob, M., Hamilton, J.F., Hopkins, J.R., Watson, N., Saxton, J., Ennis, C., Carpenter, L.J., et al. (2006). Ozone photochemistry during the UK heat wave of August 2003. Ozone photochemistry and elevated isoprene during the UK heatwave of August 2003.
- Lelieveld, J., and Dentener, F.J. (2000). What controls tropospheric ozone? *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012) 105, 3531–3551.
- Lelieveld, J., Berresheim, H., Borrmann, S., Crutzen, P.J., Dentener, F.J., Fischer, H., Feichter, J., Flatau, P.J., Heland, J., Holzinger, R., et al. (2002). Global Air Pollution Crossroads over the Mediterranean. *Science* 298, 794–799.
- Lelieveld, J., Butler, T.M., Crowley, J.N., Dillon, T.J., Fischer, H., Ganzeveld, L., Harder, H., Lawrence, M.G., Martinez, M., Taraborrelli, D., et al. (2008). Atmospheric oxidation capacity sustained by a tropical forest. *Nature* 452, 737–740.
- Liakakou, E., Vrekoussis, M., Bonsang, B., Donousis, C., Kanakidou, M., and Mihalopoulos, N. (2007). Isoprene above the Eastern Mediterranean: Seasonal variation and contribution to the oxidation capacity of the atmosphere. *Atmospheric Environment* 41, 1002–1010.
- Liakakou, E., Bonsang, B., Williams, J., Kalivitis, N., Kanakidou, M., & Mihalopoulos, N. (2009). C₂–C₈ NMHCs over the Eastern Mediterranean: Seasonal variation and impact on regional oxidation chemistry. *Atmospheric Environment*, 43(35), 5611–5621.
- Lindinger, W., Hansel, A., and Jordan, A. (1998). On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) medical applications, food control and environmental research. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 173, 191–241.
- Liu, Y.J., Herdinger-Blatt, I., McKinney, K.A., and Martin, S.T. (2013). Production of methyl vinyl ketone and methacrolein via the hydroperoxyl pathway of isoprene oxidation. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 5715–5730.
- Llusà, J., and Peñuelas, J. (1998). Changes in terpene content and emission in potted Mediterranean woody plants under severe drought. *Can. J. Bot.* 76, 1366–1373.
- Llusà, J., and Peñuelas, J. (2000). Seasonal patterns of terpene content and emission from seven Mediterranean woody species in field conditions. *American Journal of Botany* 87, 133–140.
- Locoge, N., and Troussier, F. (2004). Rapport Icsqa. Caractérisation du comportement spatio-temporel des composés organiques volatils en atmosphère urbaine et périurbaine.

- Logan, J.A. (1985). Tropospheric ozone: Seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence. *J. Geophys. Res.* **90**, 10463–10,482.
- Loreto, F., Förster, A., Dürr, M., Csiky, O., and Seufert, G. (1998). On the monoterpene emission under heat stress and on the increased thermotolerance of leaves of *Quercus ilex* L. fumigated with selected monoterpenes. *Plant, Cell & Environment* **21**, 101–107.
- Loreto, F., Barta, C., Brilli, F., and Nogues, I. (2006). On the induction of volatile organic compound emissions by plants as consequence of wounding or fluctuations of light and temperature. *Plant, Cell & Environment* **29**, 1820–1828.
- Loubet, B., Laville, P., Lehuger, S., Larmanou, E., Fléchar, C., Mascher, N., Genermont, S., Roche, R., Ferrara, R.M., Stella, P., et al. (2011). Carbon, nitrogen and Greenhouse gases budgets over a four years crop rotation in northern France. *Plant Soil* **343**, 109–137.
- Madronich, S. (2002). The Tropospheric visible Ultra-violet (TUV) model web page.
- Makar, P.A., Fuentes, J.D., Wang, D., Staebler, R.M., and Wiebe, H.A. (1999a). Chemical processing of biogenic hydrocarbons within and above a temperate deciduous forest. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **104**, 3581–3603.
- Makar, P.A., Fuentes, J.D., Wang, D., Staebler, R.M., and Wiebe, H.A. (1999b). Chemical processing of biogenic hydrocarbons within and above a temperate deciduous forest. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **104**, 3581–3603.
- Mellouki, A., and Ravishankara, A.R. (2007). *Regional Climate Variability and its Impacts in the Mediterranean Area* (Springer).
- Mihelcic, D., Klemp, D., Müsgen, P., Pätz, H.W., and Volz-Thomas, A. (1993). Simultaneous measurements of peroxy and nitrate radicals at Schauinsland. *Journal of Atmospheric Chemistry* **16**, 313–335.
- Millán, M.M., Mantilla, E., Salvador, R., Carratalá, A., Sanz, M.J., Alonso, L., Gangoiti, G., and Navazo, M. (2000). Ozone Cycles in the Western Mediterranean Basin: Interpretation of Monitoring Data in Complex Coastal Terrain. *Journal of Applied Meteorology* **39**, 487–508.
- Millán, M.M., Sanz, M.J., Salvador, R., and Mantilla, E. (2002). Atmospheric dynamics and ozone cycles related to nitrogen deposition in the western Mediterranean. *Environ. Pollut.* **118**, 167–186.
- Millet, D.B., Guenther, A., Siegel, D.A., Nelson, N.B., Singh, H.B., de Gouw, J.A., Warneke, C., Williams, J., Eerdekens, G., Sinha, V., et al. (2010a). Global atmospheric budget of acetaldehyde: 3-D model analysis and constraints from in-situ and satellite observations. *Atmos. Chem. Phys.* **10**, 3405–3425.
- Millet, D.B., Guenther, A., Siegel, D.A., Nelson, N.B., Singh, H.B., de Gouw, J.A., Warneke, C., Williams, J., Eerdekens, G., Sinha, V., et al. (2010b). Global atmospheric budget of acetaldehyde: 3-D model analysis and constraints from in-situ and satellite observations. *Atmos. Chem. Phys.* **10**, 3405–3425.
- Misztal, P.K., Nemitz, E., Langford, B., Di Marco, C.F., Phillips, G.J., Hewitt, C.N., MacKenzie, A.R., Owen, S.M., Fowler, D., Heal, M.R., et al. (2011). Direct ecosystem fluxes of volatile organic compounds from oil palms in South-East Asia. *Atmospheric Chemistry and Physics* **11**, 8995–9017.
- Mittermeier, R.. (2004). *Hotspots Revisited: Earth's Biologically Richest and Most Endangered Terrestrial Ecoregions*. University of Chicago Press for Conservation International.
- Miyoshi, A., Hatakeyama, S., and Washida, N. (1994). OH radical- initiated photooxidation of isoprene: An estimate of global CO production. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **99**, 18779–18787.

- Monson, R.K., Harley, P.C., Litvak, M.E., Wildermuth, M., Guenther, A.B., Zimmerman, P.R., and Fall, R. (1994). Environmental and developmental controls over the seasonal pattern of isoprene emission from aspen leaves. *Oecologia* 99, 260–270.
- Montzka, S.A., Trainer, M., Goldan, P.D., Kuster, W.C., and Fehsenfeld, F.C. (1993). Isoprene and its oxidation products, methyl vinyl ketone and methacrolein, in the rural troposphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 98, 1101–1111.
- Moschonas, N., and Glavas, S. (2000). Non-methane hydrocarbons at a high-altitude rural site in the Mediterranean (Greece). *Atmospheric Environment* 34, 973–984.
- Myriokefalitakis, S., Tsigaridis, K., Mihalopoulos, N., Sciare, J., Nenes, A., Kawamura, K., Segers, A., and Kanakidou, M. (2011). In-cloud oxalate formation in the global troposphere: a 3-D modeling study. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 5761–5782.
- Navarro, M.A., Dusanter, S., Hites, R.A., and Stevens, P.S. (2011). Radical dependence of the yields of methacrolein and methyl vinyl ketone from the OH-initiated oxidation of isoprene under NO(x)-free conditions. *Environ. Sci. Technol.* 45, 923–929.
- Navarro, M.A., Dusanter, S., and Stevens, P.S. (2013). Temperature dependence of the yields of methacrolein and methyl vinyl ketone from the OH-initiated oxidation of isoprene under NOx-free conditions. *Atmos. Environ.* 79, 59–66.
- Niinemets, Ü., Loreto, F., and Reichstein, M. (2004). Physiological and physicochemical controls on foliar volatile organic compound emissions. *Trends in Plant Science* 9, 180–186.
- Nozière, B., Barnes, I., and Becker, K.-H. (1999). Product study and mechanisms of the reactions of α -pinene and of pinonaldehyde with OH radicals. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012) 104, 23645–23656.
- Oltmans, S.J., and Levy II, H. (1994). Surface ozone measurements from a global network. *Atmospheric Environment* 28, 9–24.
- Orlando, J.J., Tyndall, G.S., and Paulson, S.E. (1999). Mechanism of the OH-initiated oxidation of methacrolein. *Geophys. Res. Lett.* 26, 2191–2194.
- Orlando, J.J., Nozière, B., Tyndall, G.S., Orzechowska, G.E., Paulson, S.E., and Rudich, Y. (2000). Product studies of the OH-and ozone-initiated oxidation of some monoterpenes. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012) 105, 11561–11572.
- Ortega, J., and Helmig, D. (2008). Approaches for quantifying reactive and low-volatility biogenic organic compound emissions by vegetation enclosure techniques – Part A. *Chemosphere* 72, 343–364.
- Owen, S.M., Boissard, C., and Hewitt, C.N. (2001). Volatile organic compounds (VOCs) emitted from 40 Mediterranean plant species:: VOC speciation and extrapolation to habitat scale. *Atmospheric Environment* 35, 5393–5409.
- Palen, E.J., Allen, D.T., Pandis, S.N., Paulson, S.E., Seinfeld, J.H., and Flagan, R.C. (1992). Fourier transform infrared analysis of aerosol formed in the photo-oxidation of isoprene and β -pinene. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 26, 1239–1251.
- Palmer, P.I., and Shaw, S.L. (2005). Quantifying global marine isoprene fluxes using MODIS chlorophyll observations. *Geophysical Research Letters* 32.
- Pandis, S.N., Harley, R.A., Cass, G.R., and Seinfeld, J.H. (1992). Secondary organic aerosol formation and transport. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 26, 2269–2282.

- Park, J., Jongsma, C.G., Zhang, R., and North, S.W. (2003). Cyclization reactions in isoprene derived β -hydroxy radicals: implications for the atmospheric oxidation mechanism. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 3638–3642.
- Park, J.-H., Goldstein, A.H., Timkovsky, J., Fares, S., Weber, R., Karlik, J., and Holzinger, R. (2013). Eddy covariance emission and deposition flux measurements using proton transfer reaction – time of flight – mass spectrometry (PTR-TOF-MS): comparison with PTR-MS measured vertical gradients and fluxes. *Atmos. Chem. Phys.* **13**, 1439–1456.
- Pathak, R., Donahue, N.M., and Pandis, S.N. (2008). Ozonolysis of β -pinene: temperature dependence of secondary organic aerosol mass fraction. *Environmental Science & Technology* **42**, 5081–5086.
- Pathak, R.K., Stanier, C.O., Donahue, N.M., and Pandis, S.N. (2007). Ozonolysis of α -pinene at atmospherically relevant concentrations: Temperature dependence of aerosol mass fractions (yields). *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012) **112**.
- Paulot, F., Crounse, J.D., Kjaergaard, H.G., Kürten, A., Clair, J.M.S., Seinfeld, J.H., and Wennberg, P.O. (2009a). Unexpected epoxide formation in the gas-phase photooxidation of isoprene. *Science* **325**, 730–733.
- Paulot, F., Crounse, J.D., Kjaergaard, H.G., Kürten, A., Clair, J.M.S., Seinfeld, J.H., and Wennberg, P.O. (2009b). Unexpected epoxide formation in the gas-phase photooxidation of isoprene. *Science* **325**, 730–733.
- Paulson, S.E., Flagan, R.C., and Seinfeld, J.H. (1992). Atmospheric photooxidation of isoprene part I: The hydroxyl radical and ground state atomic oxygen reactions. *International Journal of Chemical Kinetics* **24**, 79–101.
- Peeters, J., and Müller, J.-F. (2010). HOx radical regeneration in isoprene oxidation via peroxy radical isomerisations. II: experimental evidence and global impact. *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, 14227–14235.
- Peeters, J., Nguyen, T.L., and Vereecken, L. (2009). HOx radical regeneration in the oxidation of isoprene. *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**, 5935–5939.
- Personne, E., Loubet, B., Herrmann, B., Mattsson, M., Schjoerring, J.K., Nemitz, E., Sutton, M.A., and Cellier, P. (2009). SURFATM-NH₃: a model combining the surface energy balance and bi-directional exchanges of ammonia applied at the field scale. *Biogeosciences* **6**, 1371–1388.
- Pio, C.A., Nunes, T.V., Castro, L.M., and Lopes, D.A. (2001). Volatile and particulate organic compounds in the ambient air of a eucalyptus forest in Portugal during the FIELDVOC'94 campaign. *Chemosphere - Global Change Science* **3**, 283–293.
- Platt, U., and Heintz, F. (1994). Nitrate radicals in tropospheric chemistry. *Israel Journal of Chemistry* **34**, 289–300.
- Preunkert, S., Legrand, M., Pépy, G., Gallée, H., Jones, A., and Jourdain, B. (2013). The atmospheric HCHO budget at Dumont d'Urville (East Antarctica): Contribution of photochemical gas-phase production versus snow emissions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **118**, 13–319.
- Rasmussen, R.A. (1970). Isoprene: identified as a forest-type emission to the atmosphere. *Environmental Science & Technology* **4**, 667–671.
- Rasmussen, R.A., and Went, F.W. (1965). Volatile organic material of plant origin in the atmosphere. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **53**, 215.
- Reissell, A., Harry, C., Aschmann, S.M., Atkinson, R., and Arey, J. (1999). Formation of acetone from the OH radical-and O₃-initiated reactions of a series of monoterpenes. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012) **104**, 13869–13879.

- Richards, N.A.D., Arnold, S.R., Chipperfield, M.P., Miles, G., Rap, A., Siddans, R., Monks, S.A., and Hollaway, M.J. (2013). The Mediterranean summertime ozone maximum: global emission sensitivities and radiative impacts. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 2331–2345.
- Rinne, H.J.I., Guenther, A.B., Warneke, C., Gouw, J.A. de, and Luxembourg, S.L. (2001). Disjunct eddy covariance technique for trace gas flux measurements. *Geophys. Res. Lett.* 28, 3139–3142.
- Rinne, J., Markkanen, T., Ruuskanen, T.M., Petäjä, T., Keronen, P., Tang, M.J., Crowley, J.N., Rannik, Ü., and Vesala, T. (2012). Effect of chemical degradation on fluxes of reactive compounds – a study with a stochastic Lagrangian transport model. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 4843–4854.
- ROELOFS, G.-J., and Lelieveld, J. (1997). Model study of the influence of cross-tropopause O₃ transports on tropospheric O₃ levels. *Tellus B* 49, 38–55.
- Ruppert, L., and Heinz Becker, K. (2000). A product study of the OH radical-initiated oxidation of isoprene: formation of C₅-unsaturated diols. *Atmospheric Environment* 34, 1529–1542.
- Sanadze, G.. (1957). Emission of organic matters by leaves of *Robinia psudaeacia* L. *Soobsh. Academy of Nauk Global Sustainable Systems Research* 19, 83–96.
- Sanadze, G.A. (2004). Biogenic isoprene (a review). *Russian Journal of Plant Physiology* 51, 729–741.
- Sartelet, K.N., Couvidat, F., Seigneur, C., and Roustan, Y. (2012). Impact of biogenic emissions on air quality over Europe and North America. *Atmospheric Environment* 53, 131–141.
- Schade, G.W., and Goldstein, A.H. (2001). Fluxes of oxygenated volatile organic compounds from a ponderosa pine plantation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012) 106, 3111–3123.
- Schade, G.W., Solomon, S.J., Dellwik, E., Pilegaard, K., and Ladstätter-Weissenmayer, A. (2011). Methanol and other VOC fluxes from a Danish beech forest during late springtime. *Biogeochemistry* 106, 337–355.
- Schmidt, H., Derognat, C., Vautard, R., and Beekmann, M. (2001). A comparison of simulated and observed ozone mixing ratios for the summer of 1998 in Western Europe. *Atmospheric Environment* 35, 6277–6297.
- Schurgers, G., Arneth, A., Holzinger, R., and Goldstein, A.H. (2009). Process-based modelling of biogenic monoterpene emissions combining production and release from storage. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 3409–3423.
- Schween, J.H., Dlugi, R., Hewitt, C.N., and Foster, P. (1997). Determination and accuracy of VOC-fluxes above the pine/oak forest at Castelporziano. *Atmospheric Environment* 31, *Supplement 1*, 199–215.
- Sciare, J. (2013). ChArMEx workshop (Paris).
- Seco, R., Penuelas, J., and Filella, I. (2007). Short-chain oxygenated VOCs: Emission and uptake by plants and atmospheric sources, sinks, and concentrations. *Atmospheric Environment* 41, 2477–2499.
- Seco, R., Peñuelas, J., Filella, I., Llusà, J., Molowny-Horas, R., Schallhart, S., Metzger, A., Müller, M., and Hansel, A. (2011). Contrasting winter and summer VOC mixing ratios at a forest site in the Western Mediterranean Basin: the effect of local biogenic emissions. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 13161–13179.
- Seinfeld, J.H. (1991). Rethinking the Ozone Problem in Urban and Regional Air Pollution.
- Seinfeld, J.H., and Pandis, S.N. (2006). *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change* (Wiley).

Seufert, G., Bartzis, J., Bomboi, T., Ciccioli, P., Cieslik, S., Dlugi, R., Foster, P., Hewitt, C.N., Kesselmeier, J., Kotzias, D., et al. (1997). An overview of the Castelporziano experiments. *Atmospheric Environment* 31, *Supplement 1*, 5–17.

Sharkey, T.D., and Loreto, F. (1993). Water stress, temperature, and light effects on the capacity for isoprene emission and photosynthesis of kudzu leaves. *Oecologia* 95, 328–333.

Sharkey, T.D., and Yeh, S. (2001). Isoprene emission from plants. *Annual Review of Plant Biology* 52, 407–436.

Sharkey, T.D., Singaas, E.L., Vanderveer, P.J., and Geron, C. (1996). Field measurements of isoprene emission from trees in response to temperature and light. *Tree Physiology* 16, 649–654.

Shaw, S.L., Gantt, B., and Meskhidze, N. (2010). Production and emissions of marine isoprene and monoterpenes: a review. *Advances in Meteorology* 2010.

Silva, G. da, Graham, C., and Wang, Z.-F. (2009). Unimolecular β -hydroxyperoxy radical decomposition with OH recycling in the photochemical oxidation of isoprene. *Environmental Science & Technology* 44, 250–256.

Simon, V., Dumergues, L., Bouchou, P., Torres, L., and Lopez, A. (2005). Isoprene emission rates and fluxes measured above a Mediterranean oak (*Quercus pubescens*) forest. *Atmospheric Research* 74, 49–63.

Simpson, D., Winiwarter, W., Börjesson, G., Cinderby, S., Ferreira, A., Guenther, A., Hewitt, C.N., Janson, R., Khalil, M.A.K., Owen, S., et al. (1999). Inventorying emissions from nature in Europe. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012) 104, 8113–8152.

Sindelarova, K., Granier, C., Bouarar, I., Guenther, A., Tilmes, S., Stavrakou, T., Müller, J.-F., Kuhn, U., Stefani, P., and Knorr, W. (2014). Global data set of biogenic VOC emissions calculated by the MEGAN model over the last 30 years. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 9317–9341.

Singer, W., Beauchamp, J., Herbig, J., Dunkl, J., Kohl, I., and Hansel, A. (2007). Dynamic gas dilution system for accurate calibration of analytical instruments such as ptr-ms. In *3rd International Conference on Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry and Its Applications*, IUP Conference Series, pp. 232–234.

Singh, H.B., Salas, L.J., Chatfield, R.B., Czech, E., Fried, A., Walega, J., Evans, M.J., Field, B.D., Jacob, D.J., Blake, D., et al. (2004). Analysis of the atmospheric distribution, sources, and sinks of oxygenated volatile organic chemicals based on measurements over the Pacific during TRACE-P. *J. Geophys. Res.* 109, D15S07.

Singaas, E.L., Lerdau, M., Winter, K., and Sharkey, T.D. (1997). Isoprene increases thermotolerance of isoprene-emitting species. *Plant Physiology* 115, 1413–1420.

Sinha, V., Williams, J., Crowley, J.N., and Lelieveld, J. (2008a). The Comparative Reactivity Method—a new tool to measure total OH Reactivity in ambient air. *Atmospheric Chemistry and Physics* 8, 2213–2227.

Sinha, V., Williams, J., Crowley, J.N., and Lelieveld, J. (2008b). The Comparative Reactivity Method—a new tool to measure total OH Reactivity in ambient air. *Atmospheric Chemistry and Physics* 8, 2213–2227.

Sinha, V., Williams, J., Lelieveld, J., Ruuskanen, T.M., Kajos, M.K., Patokoski, J., Hellen, H., Hakola, H., Mogensen, D., Boy, M., et al. (2010). OH reactivity measurements within a boreal forest: evidence for unknown reactive emissions. *Environmental Science & Technology* 44, 6614–6620.

Somot, S., Sevault, F., Déqué, M., and Crépon, M. (2008). 21st century climate change scenario for the Mediterranean using a coupled atmosphere–ocean regional climate model. *Global and Planetary Change* 63, 112–126.

Spaulding, R.S. (2003). Characterization of secondary atmospheric photooxidation products: Evidence for biogenic and anthropogenic sources. *Journal of Geophysical Research* 108.

Spirig, C., Neftel, A., Ammann, C., Dommen, J., Grabmer, W., Thielmann, A., Schaub, A., Beauchamp, J., Wisthaler, A., and Hansel, A. (2005). Eddy covariance flux measurements of biogenic VOCs during ECHO 2003 using proton transfer reaction mass spectrometry. *Atmos. Chem. Phys.* 5, 465–481.

Steinbrecher, R., Smiatek, G., Köble, R., Seufert, G., Theloke, J., Hauff, K., Ciccioli, P., Vautard, R., and Curci, G. (2009). Intra- and inter-annual variability of VOC emissions from natural and semi-natural vegetation in Europe and neighbouring countries. *Atmospheric Environment* 43, 1380–1391.

Steiner, A.H., and Goldstein, A.L. (2007). Biogenic VOCs. *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere* 82–128.

Strong, C., Fuentes, J.D., and Baldocchi, D. (2004). Reactive hydrocarbon flux footprints during canopy senescence. *Agricultural and Forest Meteorology* 127, 159–173.

Stroud, C., Makar, P., Karl, T., Guenther, A., Geron, C., Turnipseed, A., Nemitz, E., Baker, B., Potosnak, M., and Fuentes, J.D. (2005). Role of canopy-scale photochemistry in modifying biogenic-atmosphere exchange of reactive terpene species: Results from the CELTIC field study. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 110, n/a – n/a.

Szopa, S., Foret, G., Menut, L., and Cozic, A. (2009). Impact of large scale circulation on European summer surface ozone and consequences for modelling forecast. *Atmospheric Environment* 43, 1189–1195.

Taipale, R., Ruuskanen, T.M., Rinne, J., Kajos, M.K., Hakola, H., Pohja, T., and Kulmala, M. (2008). Technical Note: Quantitative long-term measurements of VOC concentrations by PTR-MS – measurement, calibration, and volume mixing ratio calculation methods. *Atmos. Chem. Phys.* 8, 6681–6698.

Taipale, R., Ruuskanen, T.M., and Rinne, J. (2010). Lag time determination in DEC measurements with PTR-MS. *Atmospheric Measurement Techniques* 3, 853–862.

Tan, D., Faloona, I., Simpas, J.B., Brune, W., Shepson, P.B., Couch, T.L., Sumner, A.L., Carroll, M.A., Thornberry, T., Apel, E., et al. (2001). HO_x budgets in a deciduous forest: Results from the PROPHET summer 1998 campaign. *J. Geophys. Res.* 106, 24407–24424, 427.

Thunis, P., and Cuvelier, C. (2000). Impact of biogenic emissions on ozone formation in the Mediterranean area - a BEMA modelling study. *Atmos. Environ.* 34, 467–481.

Tingey, D.T., Manning, M., Grothaus, L.C., and Burns, W.F. (1980). Influence of light and temperature on monoterpene emission rates from slash pine. *Plant Physiology* 65, 797–801.

Trainer, M., Williams, E.J., Parrish, D.D., Buhr, M.P., Allwine, E.J., Westberg, H.H., Fehsenfeld, F.C., and Liu, S.C. (1987). Models and observations of the impact of natural hydrocarbons on rural ozone. *Nature* 329, 705–707.

Tran, S., Bonsang, B., Gros, V., Peeken, I., Sarda-Estève, R., Bernhardt, A., and Belviso, S. (2013). A survey of carbon monoxide and non-methane hydrocarbons in the Arctic Ocean during summer 2010. *Biogeosciences* 10, 1909–1935.

Trapp, D., Cooke, K.M., Fischer, H., Bonsang, B., Zitzelsberger, R.U., Seuwen, R., Schiller, C., Zenker, T., Parchatka, U., Nunes, T.V., et al. (2001). Isoprene and its degradation products methyl vinyl ketone, methacrolein and formaldehyde in a eucalyptus forest during the FIELDVOC'94 campaign in Portugal. *Chemosphere - Global Change Science* 3, 295–307.

Tsigaridis, K., and Kanakidou, M. (2002). Importance of volatile organic compounds photochemistry over a forested area in central Greece. *Atmospheric Environment* 36, 3137–3146.

- Tsigaridis, K., and Kanakidou, M. (2003). Global modelling of secondary organic aerosol in the troposphere: a sensitivity analysis. *Atmospheric Chemistry and Physics* 3, 1849–1869.
- Tuazon, E.C., and Atkinson, R. (1990). A product study of the gas-phase reaction of Isoprene with the OH radical in the presence of NO_x. *International Journal of Chemical Kinetics* 22, 1221–1236.
- Velentini, R., Greco, S., Seufert, G., Bertin, N., Ciccioli, P., Cecinato, A., Brancaleoni, E., and Frattoni, M. (1997a). Fluxes of biogenic VOC from Mediterranean vegetation by trap enrichment relaxed eddy accumulation. *Atmospheric Environment* 31, *Supplement 1*, 229–238.
- Velentini, R., Greco, S., Seufert, G., Bertin, N., Ciccioli, P., Cecinato, A., Brancaleoni, E., and Frattoni, M. (1997b). Fluxes of biogenic VOC from Mediterranean vegetation by trap enrichment relaxed eddy accumulation. *Atmospheric Environment* 31, *Supplement 1*, 229–238.
- Vinckier, C., Compornelle, F., Saleh, A.M., Van Hoof, N., and Van Hees, I. (1998). Product yields of the alpha-pinene reaction with hydroxyl radicals and the implication on the global emission of trace compounds in the atmosphere. *Fresenius Environmental Bulletin* 7, 361–368.
- Vrekoussis, M., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., Crutzen, P.J., Lelieveld, J., Perner, D., Berresheim, H., and Baboukas, E. (2004). Role of the NO₃ radicals in oxidation processes in the eastern Mediterranean troposphere during the MINOS campaign. *Atmos. Chem. Phys.* 4, 169–182.
- Vrekoussis, M., Liakakou, E., Koçak, M., Kubilay, N., Oikonomou, K., Sciare, J., and Mihalopoulos, N. (2005). Seasonal variability of optical properties of aerosols in the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment* 39, 7083–7094.
- Wang, C., Wang, Z., Qiao, X., Li, Z., Li, F., Chen, M., Wang, Y., Huang, Y., and Cui, H. (2013). Antifungal activity of volatile organic compounds from *Streptomyces alboflavus* TD-1. *FEMS Microbiology Letters* 341, 45–51.
- Went, F.W. (1960). Blue Hazes in the Atmosphere. *Nature* 187, 641–643.
- Wiedinmyer, C., Guenther, A., Harley, P., Hewitt, N., Geron, C., Artaxo, P., Steinbrecher, R., and Rasmussen, R. (2004a). Global organic emissions from vegetation. In *Emissions of Atmospheric Trace Compounds*, (Springer), pp. 115–170.
- Wiedinmyer, C., Guenther, A., Harley, P., Hewitt, N., Geron, C., Artaxo, P., Steinbrecher, R., and Rasmussen, R. (2004b). Global organic emissions from vegetation. In *Emissions of Atmospheric Trace Compounds*, (Springer), pp. 115–170.
- Wisthaler, A., Jensen, N.R., Winterhalter, R., Lindinger, W., and Hjorth, J. (2001). Measurements of acetone and other gas phase product yields from the OH-initiated oxidation of terpenes by proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS). *Atmospheric Environment* 35, 6181–6191.
- Wright, G.A., and Schiestl, F.P. (2009). The evolution of floral scent: the influence of olfactory learning by insect pollinators on the honest signalling of floral rewards. *Functional Ecology* 23, 841–851.
- Wuebbles, D.J., Grant, K.E., Connell, P.S., and Penner, J.E. (1989). The Role of Atmospheric Chemistry in Climate Change. *JAPCA* 39, 22–28.
- Xie, X., Shao, M., Liu, Y., Lu, S., Chang, C.-C., and Chen, Z.-M. (2008). Estimate of initial isoprene contribution to ozone formation potential in Beijing, China. *Atmospheric Environment* 42, 6000–6010.
- Yi, C. (2008). Momentum Transfer within Canopies. *Journal of Applied Meteorology and Climatology* 47, 262–275.
- Yu, J., Iii, D.R.C., Griffin, R.J., Flagan, R.C., and Seinfeld, J.H. (1999). Gas-Phase Ozone Oxidation of Monoterpenes: Gaseous and Particulate Products. *Journal of Atmospheric Chemistry* 34, 207–258.

- Yu, L.E., Shulman, M.L., Kopperud, R., and Hildemann, L.M. (2005). Characterization of organic compounds collected during southeastern aerosol and visibility study: water-soluble organic species. *Environmental Science & Technology* 39, 707–715.
- Yuan, B., Hu, W.W., Shao, M., Wang, M., Chen, W.T., Lu, S.H., Zeng, L.M., and Hu, M. (2013). VOC emissions, evolutions and contributions to SOA formation at a receptor site in eastern China. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 8815–8832.
- Zaveri, R.A., Saylor, R.D., Peters, L.K., McNider, R., and SonG, A. (1995). A model investigation of summertime diurnal ozone behavior in rural mountainous locations. *Atmospheric Environment* 29, 1043–1065.
- Zhang, S.-H., Shaw, M., Seinfeld, J.H., and Flagan, R.C. (1992). Photochemical aerosol formation from α -pinene-and β -pinene. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012) 97, 20717–20729.
- Zhao, J., and Zhang, R. (2011). Theoretical investigation of atmospheric oxidation of biogenic hydrocarbons: A critical review. *Advances in Quantum Chemistry* 177.
- Zimmerman, P.R. (1979). Testing of hydrocarbon emissions from vegetation, leaf litter, and aquatic surfaces, and development of a methodology for compiling biogenic emission inventories : final report / by Patrick R. Zimmerman, Washington State University ; prepared for U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air, Noise, and Radiation, Office of Air Quality Planning and Standards. Research Triangle Park, N.C. : The Office of Air Quality Planning and Standards ; [Springfield, Va. : For Sale by the National Technical Information Service], 1979.

ANNEXES


Annexe 1 : Composition de l'étalon interne gazeux de l'unité de calibration GCU

Numéro de série de l'étalon : L4921

Certification de qualité délivrée par IONIMED Analytic GMBH


Composé	Rapport de mélange volumique (ppmv)	Incertitude (%)
Formaldéhyde	0.89	±8
Méthanol	0.75	±6
Acétonitrile	0.95	±6
Acétaldéhyde	0.97	±5
Ethanol	1.06	±5
Acroléine	0.98	±5
Acétone	0.97	±5
Isoprène	0.94	±5
Crotonaldéhyde	0.89	±6
2-Butanone	0.95	±5
Benzène	0.97	±5
Toluène	0.96	±5
o-xylène	0.94	±6
Chlorobenzène	0.95	±5
α-Pinène	0.85	±5
1,2-Dichlorobenzène	0.79	±5
1,2,3-Trochlorobenzène	0.58	±5

Annexe 2 : Composition de l'étalon gazeux NPL (National Physics Laboratory, UK)



NATIONAL PHYSICAL LABORATORY
Teddington Middlesex UK TW11 0LW Telephone +44 20 8977 3222

Certificate of Calibration



PRIMARY REFERENCE GAS MIXTURE

Cylinder Number: D86 0684

This certificate is issued in accordance with the laboratory accreditation requirements of the United Kingdom Accreditation Service. It provides traceability of measurement to recognised national standards, and to units of measurement realised at the National Physical Laboratory or other recognised national standards laboratories. This certificate may not be reproduced other than in full, except with the prior written approval of the issuing laboratory.

CUSTOMER: CNRS - LSCE

ADDRESS: Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CE Saclay, Orme des Merisiers, Bat 701, 91 198 Gif-sur-Yvette, France

CALIBRATION DATE: 16 November 2012

DESCRIPTION: 30 hydrocarbon species (ozone precursors) in nitrogen (O₃P MkIII)

AMOUNT FRACTIONS:

Species	Amount Fraction (nmol/mol)	Species	Amount Fraction (nmol/mol)
ethane	4.04 ± 0.08	2-methylpentane	4.05 ± 0.08
ethene	3.89 ± 0.08	hexane	3.98 ± 0.08
propane	4.07 ± 0.08	isoprene	4.01 ± 0.08
propene	4.00 ± 0.08	heptane	4.01 ± 0.08
2-methylpropane	4.19 ± 0.08	benzene	4.04 ± 0.08
butane	3.96 ± 0.08	2,2,4-trimethylpentane	3.97 ± 0.08
ethyne	4.17 ± 0.12	octane	4.02 ± 0.08
trans-but-2-ene	3.95 ± 0.08	toluene	4.04 ± 0.08
but-1-ene	3.96 ± 0.08	ethylbenzene	3.92 ± 0.08
cis-but-2-ene	4.01 ± 0.08	m-xylene	3.96 ± 0.08
2-methylbutane	4.03 ± 0.08	p-xylene	3.99 ± 0.08
pentane	4.03 ± 0.08	o-xylene	4.02 ± 0.08
1,3-butadiene	3.95 ± 0.08	1,3,5-trimethylbenzene	4.02 ± 0.08
trans-pent-2-ene	3.96 ± 0.08	1,2,4-trimethylbenzene	4.09 ± 0.08
pent-1-ene	3.96 ± 0.08	1,2,3-trimethylbenzene	3.88 ± 0.08

The reported uncertainties of the results are based on standard uncertainties multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence of approximately 95%.

METHODS: Preparation: gravimetry; Analysis: gas chromatography (FID)

TRACEABILITY: The values on this certificate are traceable to NPL Primary Standards

EXPIRY: Certificate valid for 2 years from the date of issue

PRESSURE: Fill pressure: 100 bar; minimum utilisation pressure: 10 bar

STORAGE: No special precautions are required

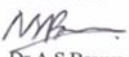
HANDLING: Refer to ISO 16664:2008

OUTLET: DIN 477 No.1 valve

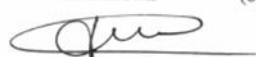
INTENDED USE: Calibration standard

Reference: 2012090362


Date of issue: 18 December 2012

Signed:  (Authorised Signatory)

Name: Dr A S Brown (on behalf of NPLML)

Checked by: 

Page 1 of 1



This certificate is consistent with the capabilities that are included in Appendix C of the MRA drawn up by the CIPM. Under the MRA, all participating institutes recognize the validity of each other's calibration and measurement certificates for the quantities, ranges and measurement uncertainties specified in Appendix C (for details see <http://www.bipm.org>).

Annexe 3 : Préparation des solutions liquides pour la mesure du Formaldéhyde

Réactif de Hantzsch

- Acétate d'ammonium 1 mol L⁻¹
- Acide acétique 0.06 mol L⁻¹
- Acétyl-acétone 0.02 mol L⁻¹

Solution de piégeage

- Acide sulfurique concentré 95-98%, 0.05 mol L⁻¹

La solution de piégeage et le réactif de Hantzsch sont susceptibles de se détériorer en présence du formaldéhyde ambiant. Afin d'éviter toute contamination, on ajoute un absorbant dans le trou de ventilation des bouteilles (absorbant conservable pendant plusieurs années- le même que pour le CO)

Standards liquides de formaldéhyde

Les standards liquides ($\sim 10^{-6}$ mol L⁻¹) de formaldéhyde sont préparés par dilution d'une solution mère titrée à 10⁻² mol L⁻¹ et de l'eau déionisée.

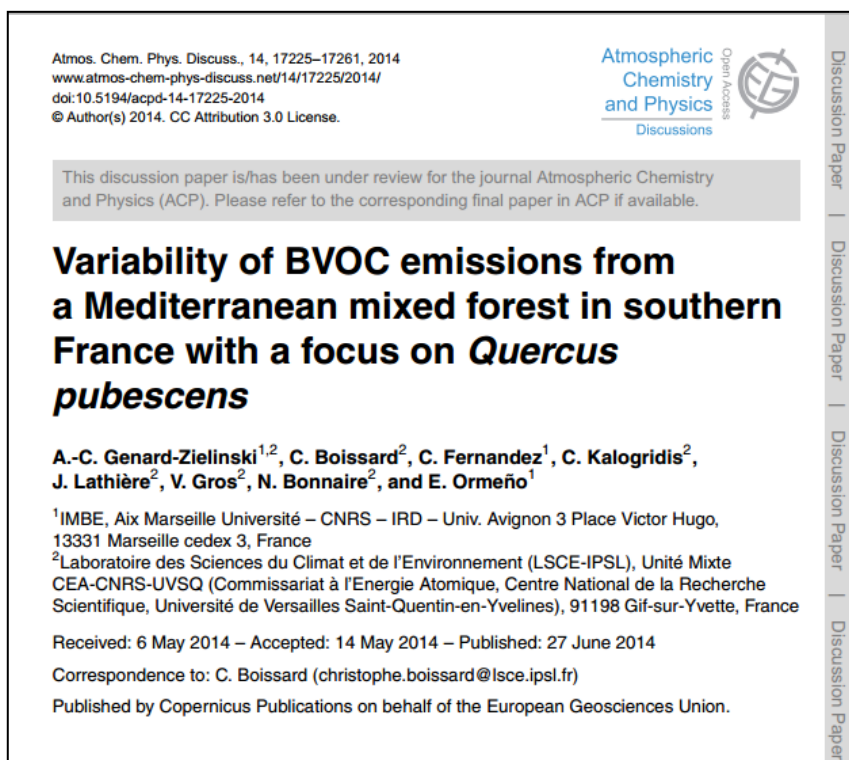
Remarque : les dilutions de la solution mère doivent être faites avec grande précision. Pour cela, des micropipettes et des gants sont utilisés afin d'éviter toute contamination.

Annexe 4 : Variabilité des émissions de COVB d'une forêt méditerranéenne mixte, avec un focus sur le chêne pubescent. (Article publié sous ACP Discussions)

A-C.Genard-Zelinski^{1,2}, C. Boissard², C. Fernandez¹, C. Kalogridis², J. Lathière², V. Gros², N.Bonnaire² et E. Ormeño¹

[1] {IMBE, Aix Marseille Université-CNRS-IRD- Univ.Avignon 3 Place Victor Hugo, 1331 Marseille cedex 3, France}

[2] Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE-IPSL), Unité Mixte CEA-CNRS-UVSQ (Commissariat à l'Energie Atomique, Centre National de la Recherche Scientifique, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines), F-91198 Gif-sur-Yvette, France.}



Abstract

We aimed at quantifying Biogenic Volatiles Organic Compounds (BVOC) emissions in June from three Mediterranean species located at the O₃HP site (Southern France): *Quercus pubescens*, *Acer monspessulanum* and *C. coggygria* (for isoprene only). As *Q. pubescens* was shown to be the main BVOC emitter with isoprene representing $\approx 99\%$ of the carbon emitted as BVOC, we mainly focused on this species. *C. coggygria* was found to be a non-isoprene emitter (no other BVOC were investigated).

To fully understand both the canopy effect on *Q. pubescens* isoprene emission and the inter-individual variability (tree to tree and within canopy), diurnal variations of isoprene were investigated from nine branches (seven branches located to the top of canopy at ≈ 4 m Above Ground Level, and two inside the canopy at ≈ 2 m a.g.l.).

Q. pubescens daily mean isoprene emission rates (ER_d) fluctuated between 23.1 and 97.7 $\mu\text{g C gDM}^{-1} \text{ h}^{-1}$ and were exponentially correlated with net assimilation (P_n). *Q. pubescens* daily mean P_n

ranged between 5.4 and 13.8, and 2.8 and 6.4 $\mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ for sunlit and shaded branches respectively. Both ERd and isoprene emission factors (Is) assessed according to Guenther et al. (1993) algorithm, varied by a factor of 4 among the sunlit branches. While sunlit branches ERm was clearly higher than for shaded branches, there was a non-significant variability on Is (58.5 to 76.5 $\mu\text{g C gDM}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Diurnal variations of isoprene emission rates (ER) for sunlit branches were also investigated. ER were detected at dawn 2 h after Pn became positive and, exponentially dependent on Pn. Diurnal variations of ER were not equally well described along the day by temperature (CT) and light (CL) parameters according to G93 algorithm. Temperature had more impact than PAR in the morning emission increase. ER was no more correlated to $\text{CL} \times \text{CT}$ between solar noon (maximum ER) and mid-afternoon, possibly due to thermal stress of the plant. A comparison between measured and calculated emissions using two isoprene algorithms (G93 and MEGAN) highlighted the difficulty in assessing isoprene emissions under Mediterranean environmental conditions with current isoprene models.

Citation: Genard-Zielinski, A.-C., Boissard, C., Fernandez, C., Kalogridis, C., Lathière, J., Gros, V., Bonnaire, N., and Ormeño, E.: Variability of BVOC emissions from a Mediterranean mixed forest in southern France with a focus on *Quercus pubescens*, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 14, 17225-17261, doi:10.5194/acpd-14-17225-2014, 2014.

Annexe 5 : Supplementary material de l'article:

« Concentrations and fluxes of isoprene and oxygenated VOCs at a French Mediterranean oak forest. C. Kalogridis et al., *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 10085-10102, 2014 »

1. Calibration and volume mixing ratios (VMR) calculations

Calibration coefficients, also called normalized sensitivities (S_{norm}) were calculated for each atomic mass unit (amu, m/z) using the approach of Taipale et al., (2008). Normalized sensitivities S_{norm} were expressed in units of normalized counts/sec/ppbv (ncps/ppbv) as follows:

$$S_{norm} = \frac{I(RH_i^+)_{norm}}{VMR_{standard}}, \quad \text{EQ S.1}$$

$$I(RH_i^+)_{norm} = 10^6 \times \left(\frac{I(RH_i^+)}{m/z21*500+m/z37} - \frac{I(RH_i^+)_{zero}}{m/z21_{zero}*500+m/z37_{zero}} \right), \quad \text{EQ S.2}$$

where, $I(RH_i^+)$ is the ion count signal at mass m/z_i (units:cps), $I(RH_i^+)_{zero}$ is the ion count signal at mass m/z_i from the zero air (cps), $m/z21$ and $m/z37$ the counts of the primary ($H_3^{18}O^+$) and reagent clusters ($H_3^{16}O^+ H_2^{16}O^+$) (cps), $m/z21_{zero}$ and $m/z37_{zero}$ the counts of the primary and reagent clusters when measuring from the zero air (cps), $I(RH_i^+)_{norm}$ the normalized ion count rate of $I(RH^+)$ (ncps) and VMR the volume mixing ratios (ppbv).

2. PTR-MS based water vapour flux measurements and comparison with a reference system.

Water vapour concentrations and fluxes were measured using a standard reference system based on the combination of a closed path infrared gas analyzer (IRGA, Model 7000, Li-COR) and the sonic anemometer. Both instruments were set to a sampling frequency of 20 Hz. Ambient air close to the sonic sensor head was continuously sampled through the main line (inlet at 10 m) leading to the IRGA instrument. Fluxes were calculated by the eddy covariance (EC) method, as implemented before by Loubet et al., (2011). Additionally a high frequency losses corrections was implemented based on the co-ogive method as in (Ammann et al., 2006)

EC water vapour fluxes from the standard reference system were also compared to DEC water vapour fluxes derived from the signal at $m/z37$ of the PTR-MS (Ammann et al., 2006). The same anemometer was used for the DEC flux measurements with the PTR-MS as for the IRGA system.

In the PTR-MS, water vapour was detected at $m/z37$, a mass corresponding to the cluster ion $H_3O^+ H_2O^+$ present in the drift tube. Water clusters in the drift tube originate from the ion source but also from the water vapour in the sample air. It is expected that the contribution of the ion source to the $m/z37$ is relatively constant and thus, there is a quantitative relationship between the signal at $m/z37$ and the concentration of the water vapour (Ammann et al., 2006). Ion counts at $m/z37$ were calibrated against the reference IRGA concentration, in order to investigate the relationship between the $m/z37$ signal and the water vapour concentration in the sampled air (FIGURE S. 1).

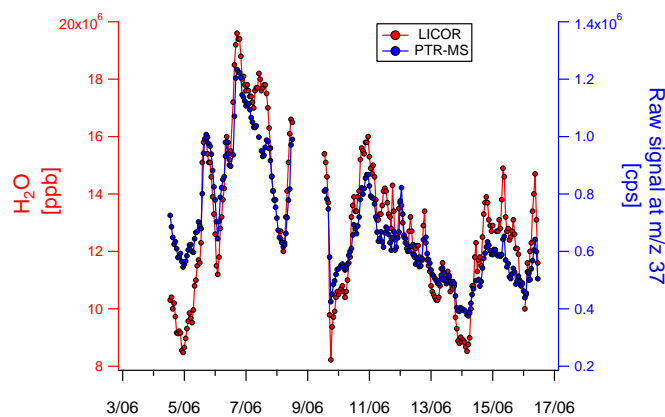


FIGURE S. 1 Time series of the PTR-MS m/z 37 signal (units: cps) and of water vapour as measured by the closed path infrared gas analyser IRGA.

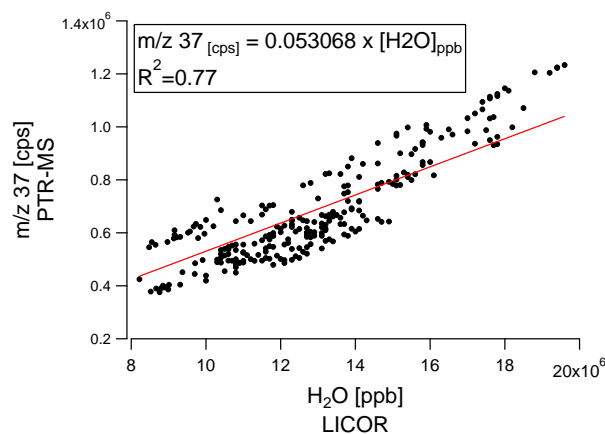


FIGURE S. 2 Relationship between the PTR-MS m/z 37 signal (units: cps) and the water vapour concentration (units: ppb) as measured by the closed path infrared gas analyser IRGA.

The raw signal at m/z 37 showed a linear relationship to the IRGA water vapour concentration with a coefficient of determination, R^2 , of 0.77. The following equation was used for the calibration of water vapour concentration against the m/z 37 signal:

$$[H_2O]_{ppb} = m/z\ 37_{cps} \times \frac{1}{0.053} \quad \text{EQ S.3}$$

After calibration, m/z 37 fluxes were calculated in $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ with the same LabVIEW algorithm used for the other VOC fluxes and then converted in latent heat fluxes LE (units: $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$) using the latent heat of evaporation constant ($L_v = 2400 \text{ J g}^{-1}$ at 25°C) :

$$LE_{W, m^{-2}} = LE_{J\ s^{-1}\ m^{-2}} = F(\text{water})_{g\ m^{-2}\ s^{-1}} \times L_{v\ J\ g^{-1}} \quad \text{EQ S.4}$$

The resulting calibrated PTR-MS based latent heat fluxes are plotted along the IRGA fluxes in FIGURE S. 3.

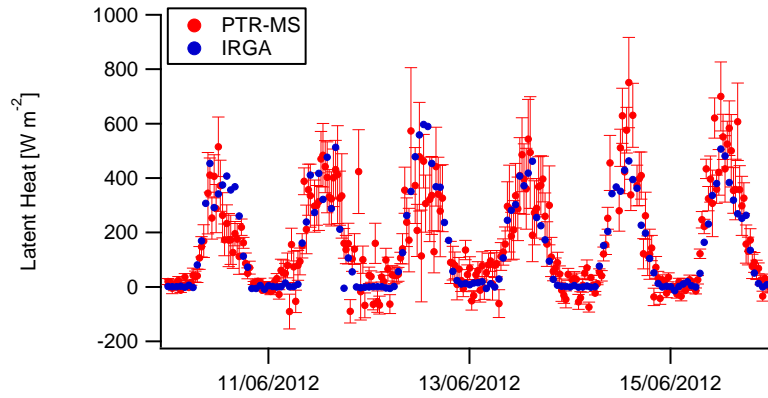


FIGURE S. 3 Time series of the PTR-MS based and IRGA latent heat fluxes

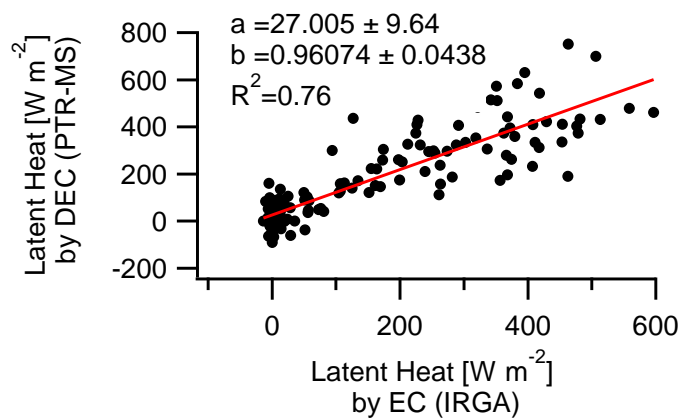


FIGURE S. 4 Relationship between the latent heat as measured by the PTR-MS and the closed path infrared gas analyser IRGA.

Water vapour fluxes obtained with the PTR-MS were highly comparable to the results of the IRGA reference system. A linear relation was found between the latent heat measured by DEC (PTR-MS) and conventional EC (IRGA), with a coefficient of correlation, R^2 , of 0.76. This good agreement supports our PTR-MS eddy flux measurements of VOCs.

3. Comparison between DEC fluxes and vertical concentration gradients

Isoprene fluxes derived by DEC were also compared to the vertical gradient of isoprene concentration inside the canopy multiplied by the friction velocity:

$$u^* \times \frac{\partial C}{\partial z} = u^* \times \frac{c_{iso}(2m) - c_{iso}(10m)}{|z_{2m} - z_{10m}|} \quad \text{EQ S.5}$$

Although one cannot quantitatively derive a flux from the gradient method, because the lower measurement height was not only within the roughness sublayer, but also located below some of the sources inside the canopy, the correlation found was fairly strong ($R^2 = 0.6$), lending further confidence to the DEC flux measurements (FIGURE S. 5). Here, the measured gradient stands for a proxy of the above-canopy gradient and u^* as a proxy for the eddy-diffusivity, which in reality depends further on atmospheric stability.

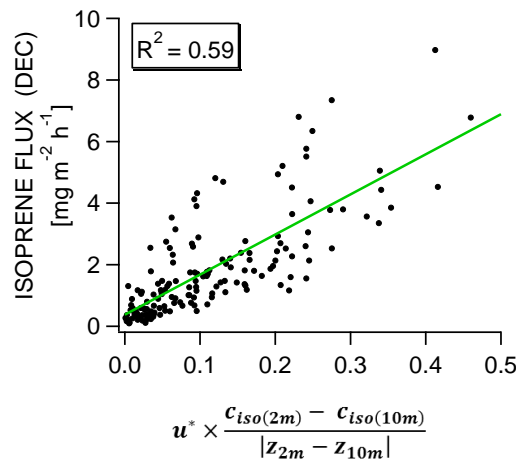


FIGURE S. 5 Correlation between isoprene fluxes measured above the canopy by DEC and the gradient of isoprene concentration (between 2 m and 10 m) multiplied by the friction velocity.

4. Time τ for diffusion transport of a trace gas

The turbulent transport time τ between the measurement height (z_{ref}) and the ground surface can be expressed as the transfer resistance through each layer multiplied by the layer height (Garland, 1977).

$$\tau = \tau_{in_canopy} + \tau_{above_canopy} \quad \text{EQ S.6.1}$$

$$= Ra_{canopy} \cdot (d + z_{0(M)}) + Ra_{zref} (z_{ref} - d - z_{0(M)}) \quad \text{EQ S.6.2}$$

where d is the canopy displacement height and z_0 is the canopy roughness length. Estimates from the literature gives $d = 0.7 \cdot h_c$ where h_c is the canopy height, and $z_{0(M)} = 0.13 \cdot h_c$. Turbulent resistances within and above the canopy, Ra_{canopy} and Ra_{zref} respectively, are expressed as:

$$Ra_{canopy} = \frac{h_c \cdot \exp^{\alpha_u}}{\alpha_u \cdot K_m(h_c)} \cdot \left(\exp^{\frac{-\alpha_u \cdot z_{0(s)}}{h_c}} - \exp^{\frac{-\alpha_u \cdot (d + z_0)}{h_c}} \right) \quad \text{EQ S.7.1}$$

$$Ra_{zref} = \frac{1}{k^2 \cdot u(z_{ref})} \cdot \left(\ln^{\frac{z_{ref} - d}{z_{0(T)}}} - \Psi_H \left(\frac{z_{ref} - d}{L} \right) \right) \cdot \left(\ln^{\frac{z_{ref} - d}{z_{0(M)}}} - \Psi_M \left(\frac{z_{ref} - d}{L} \right) \right) \quad \text{EQ S.7.2}$$

where $k(=0.4)$ is the von Kármán constant, $z_{0(M)}$ and $z_{0(T)}$ are the canopy roughness length for temperature and momentum, $z_{0(s)} (=0.02 \text{ m}; (\text{Personne et al., 2009}))$ is the ground surface roughness length below the canopy; α_u is the attenuation coefficient for the decrease of the wind speed inside the canopy, defined as $LAI/2$ (Yi, 2008), $K_m(h_c)$ is the eddy diffusivity at the canopy height; and Ψ_M and Ψ_H are dimensionless stability correction functions for heat and momentum (Dyer, 1974).

In the current study the transport time was estimated to be in the range of 30-60 s in daytime.

5. GC-MS (cartridges)/PTR-MS monoterpene field comparison

Additionally to the measurements presented in the manuscript, monoterpenes samples have been collected inside the forest of the O₃HP, using sampling cartridges containing Tenax TA absorbent. The

same storage procedure and analytical method (GC/MS) than for isoprene cartridges has been applied (see section 2.2 of the manuscript). Over the whole measurement period, α -pinene was representing $80 \pm 13\%$ of the total monoterpenes at the site. Limonene was the second most abundant monoterpene ($15 \pm 9\%$), but its mixing ratios were very close to the detection limits, and always below 15 ppt. Other monoterpenes, such as camphene, have been detected but were usually below the quantification limit.

A comparison between the GC-MS and PTR-MS monoterpenes measurements was conducted at the O₃HP on June 17th, when both PTR-MS and cartridges were sampling at 2 m height, i.e. inside the canopy. On the day of the intercomparison, the only monoterpene detected from the cartridge analysis was α -pinene. The PTR-MS and GC-MS monoterpene measurements were in good quantitative agreement, even though a small $\sim 14\%$ positive bias in the PTR-MS measurements has been observed. A correlation plot of the PTR-MS versus GC-MS α pinene measurements was described by a linear regression equation and a $R^2=0.8595$ (FIGURE S. 6).

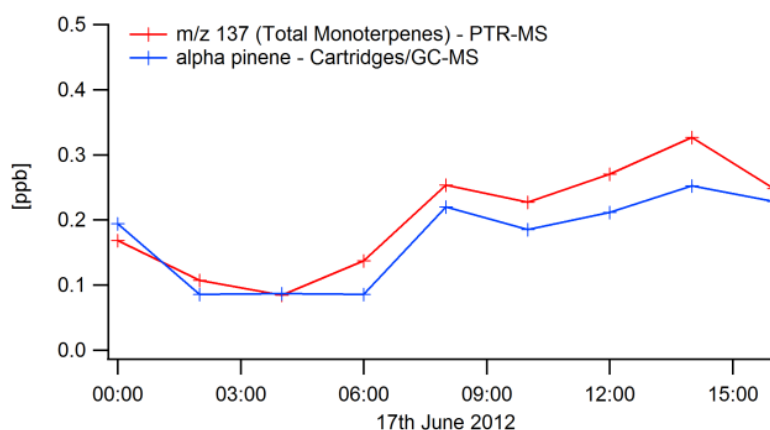


FIGURE S. 6 Time series of total monoterpenes and α -pinene as measured by PTR-MS and GC-MS respectively

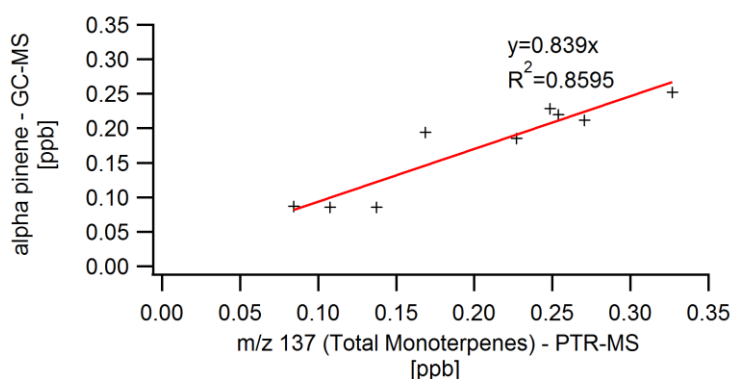


FIGURE S. 7 Relationship between the PTR-MS m/z 37 signal (units: cps) and α -pinene concentration (units: ppb) as measured by GC-MS analysis of cartridge samples.

Annexe 6 : Tableau de corrélations des variables mesurées au Cap Corse

Variables	NOx	acétylène	ethane	ethylene	propane	isobutane	m/z 33	m/z 42	m/z 45	m/z 47	m/z 59	m/z 61	m/z 69	m/z 71	m/z 73	m/z73b	m/z 75	m/z 137	m/z 151	m/z 139	CO
NOx	1	0.043	0.038	0.051	0.068	0.091	0.207	-0.026	0.250	0.079	0.053	0.097	0.194	0.197	0.206	0.120	0.234	0.241	0.212	0.236	-0.041
acétylène	0.043	1	0.681	0.139	0.564	0.428	0.281	0.045	0.215	0.135	0.197	0.137	-0.078	-0.192	0.181	0.546	0.120	-0.019	-0.153	-0.161	0.433
ethane	0.038	0.681	1	0.199	0.716	0.612	0.311	0.040	0.220	0.065	0.133	0.077	-0.115	-0.282	0.165	0.636	0.015	-0.040	-0.238	-0.292	0.506
ethylene	0.051	0.139	0.199	1	0.159	0.129	0.056	-0.004	0.122	0.011	-0.008	-0.019	0.131	0.080	0.100	0.156	0.020	0.134	0.056	0.027	0.139
propane	0.068	0.564	0.716	0.159	1	0.687	0.428	0.043	0.359	0.237	0.321	0.276	0.128	0.075	0.408	0.618	0.305	0.068	0.066	0.053	0.456
isobutane	0.091	0.428	0.612	0.129	0.687	1	0.357	0.044	0.339	0.165	0.201	0.164	0.075	0.030	0.308	0.520	0.210	0.078	0.081	0.039	0.260
m/z 33	0.207	0.281	0.311	0.056	0.428	0.357	1	0.048	0.734	0.730	0.643	0.776	0.528	0.505	0.689	0.465	0.704	0.456	0.477	0.549	0.303
m/z 42	-0.026	0.045	0.040	-0.004	0.043	0.044	0.048	1	0.030	0.030	0.043	0.030	0.024	-0.012	0.012	0.035	-0.002	0.043	0.017	0.007	0.035
m/z 45	0.250	0.215	0.220	0.122	0.359	0.339	0.734	0.030	1	0.613	0.499	0.702	0.712	0.626	0.786	0.573	0.730	0.679	0.645	0.619	0.246
m/z 47	0.079	0.135	0.065	0.011	0.237	0.165	0.730	0.030	0.613	1	0.636	0.801	0.512	0.421	0.489	0.249	0.569	0.439	0.381	0.464	0.209
m/z 59	0.053	0.197	0.133	-0.008	0.321	0.201	0.643	0.043	0.499	0.636	1	0.762	0.483	0.399	0.617	0.494	0.647	0.413	0.394	0.474	0.353
m/z 61	0.097	0.137	0.077	-0.019	0.276	0.164	0.776	0.030	0.702	0.801	0.762	1	0.550	0.519	0.731	0.492	0.773	0.468	0.484	0.576	0.331
m/z 69	0.194	-0.078	-0.115	0.131	0.128	0.075	0.528	0.024	0.712	0.512	0.483	0.550	1	0.766	0.658	0.268	0.607	0.886	0.742	0.700	0.061
m/z 71	0.197	-0.192	-0.282	0.080	0.075	0.030	0.505	-0.012	0.626	0.421	0.399	0.519	0.766	1	0.714	0.146	0.731	0.575	0.849	0.898	-0.060
m/z 73	0.206	0.181	0.165	0.100	0.408	0.308	0.689	0.012	0.786	0.489	0.617	0.731	0.658	0.714	1	0.684	0.862	0.575	0.683	0.714	0.282
m/z73b	0.120	0.546	0.636	0.156	0.618	0.520	0.465	0.035	0.573	0.249	0.494	0.492	0.268	0.146	0.684	1	0.499	0.295	0.191	0.165	0.544
m/z 75	0.234	0.120	0.015	0.020	0.305	0.210	0.704	-0.002	0.730	0.569	0.647	0.773	0.607	0.731	0.862	0.499	1	0.511	0.671	0.754	0.195
m/z 137	0.241	-0.019	-0.040	0.134	0.068	0.078	0.456	0.043	0.679	0.439	0.413	0.468	0.886	0.575	0.575	0.295	0.511	1	0.642	0.604	0.076
m/z 151	0.212	-0.153	-0.238	0.056	0.066	0.081	0.477	0.017	0.645	0.381	0.394	0.484	0.742	0.849	0.683	0.191	0.671	0.642	1	0.871	-0.027
m/z 139	0.236	-0.161	-0.292	0.027	0.053	0.039	0.549	0.007	0.619	0.464	0.474	0.576	0.700	0.898	0.714	0.165	0.754	0.604	0.871	1	-0.030
CO	-0.041	0.433	0.506	0.139	0.456	0.260	0.303	0.035	0.246	0.209	0.353	0.331	0.061	-0.060	0.282	0.544	0.195	0.076	-0.027	-0.030	1

Annexe 7 : Modélisation 1-D

1. Objectif

Dans le cadre du programme ChArMEx et dans le but d'étudier l'impact des COVB émis au Cap Corse sur la composition atmosphérique, un exercice de modélisation a été effectué. En particulier, l'objectif de cette étude était de quantifier la contribution de l'isoprène et des monoterpènes à la formation *in-situ* de l'ozone et de composés oxygénés, tels que les aldéhydes ou les acides organiques. Pour cela, une collaboration a été entreprise avec l'Université d'Heraklion (Department of Chemistry, Environmental Chemical Processes Laboratory).

2. Description du Modèle 1D

Le modèle WUSCM de l'Université de Wageningen a été utilisé (Aan de Brugh et al., 2012). Il s'agit d'un modèle permettant de simuler la météorologie de la couche limite atmosphérique (rayonnement, mélange, et les interactions entre la biosphère et l'atmosphère), et auquel un module de chimie peut être ajouté.

Le modèle WUSCM est un modèle eulérien, c'est-à-dire que le domaine modélisé est fixé dans l'espace. Il s'agit d'un modèle unidimensionnel, dans lequel les processus physiques et chimiques sont représentés dans une colonne verticale.

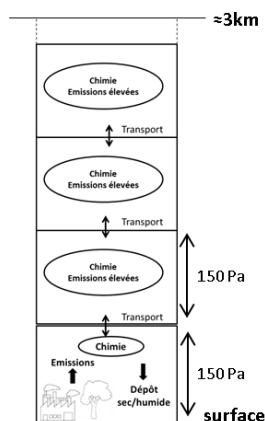


FIGURE A. 1 Représentation schématique d'un modèle 1-D (Adaption du manuel de cours de M.Kanakidou)

Cette colonne est discrétisée en plusieurs cellules (ou mailles) et les changements de la composition chimiques sont simulés dans ces différentes cellules. Chacune des mailles est supposée instantanément mélangée. Seuls les échanges verticaux par diffusion turbulente sont simulés et aucune variation horizontale des concentrations n'est prise en compte. Le modèle a une résolution verticale de 200 niveaux avec des intervalles de pression de 150 Pa, allant de la surface à environ trois kilomètres d'altitude.

Dans ce type d'approche, l'équation régissant la variation des concentrations peut alors s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{dC_i}{dt} = \underbrace{\frac{d}{dz} K_{zz} \frac{dC_i}{dz}}_{\text{diffusion}} + \underbrace{R_i}_{\text{chimie}} + \underbrace{E_i}_{\text{sources}} - \underbrace{S_i}_{\text{puits}}$$

2.1. Module météorologique

Les conditions de la couche limite sont déterminées à partir des observations. Ainsi les conditions initiales de température, humidité et pression (au niveau du sol et au niveau de la hauteur de couche limite) sont nécessaires. Par ailleurs, l'évapotranspiration est paramétrée par le calcul de la résistance de la canopée, qui dépend des indices de surface foliaire. Finalement, le schéma de rayonnement incident de courtes longueurs d'onde est calculé en fonction de l'angle zénithal, basé sur le modèle TUV (Tropospheric Ultraviolet-Visible Model, Madronich, 2002).

2.2. Concentration initiales, émissions et dépôt

Afin de reproduire au mieux la composition de l'atmosphère, chaque simulation est initialisée par des concentrations initiales, un taux d'émission et une vitesse de déposition pour chacun des traceurs.

Les concentrations initiales ont été attribuées à partir des concentrations mesurées pendant la campagne ChArMEx.

Les émissions sont définies comme la quantité de l'espèce considérée entrant dans la 1^{ère} boîte par unité de temps et de surface ($\text{kmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$). Les valeurs moyennes d'émissions diurnes et nocturnes pour les composés anthropiques sont issues de la littérature. Pour les émissions biogéniques, la paramétrisation de Guenther (1993) a été ajoutée au module chimique afin de prendre en compte les variations journalières.

Le flux de dépôt représente la quantité totale déposée par unité de temps ($\text{kmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$). Il est proportionnel à la concentration de l'espèce considérée. La constante de proportionnalité possède la dimension d'une vitesse, elle est nommée vitesse de dépôt (v_d , m s^{-1}). Les vitesses de dépôt utilisées sont également issues des valeurs de la littérature.

2.3. Module chimique

L'élément central du module chimique est le mécanisme réactionnel TM4, développé par l'Université de Crète (Myriokefalitakis et al., 2011). Il s'agit d'un schéma chimique comprenant 90 espèces, dont des oxydants (OH , O_3 , NO_3), des hydrocarbures de 1 à 5 carbones, ainsi que différents composés oxygénés (aldéhydes, alcools, cétones etc.). Il est composé de 260 réactions thermiques et photolytiques. Les constantes photolytiques sont calculées à partir du modèle TUV et fonction de l'angle zénithal. Les vitesses de réactions thermiques sont pour la plupart issues de la base européenne de constantes cinétiques IUPAC (Atkinson et al. 2006).

A ce module, les nouvelles voies d'oxydation de l'isoprène proposées par Peeters and Müller, (2010) ont été ajoutées. Les vitesses de réaction de ces voies d'oxydation ont été modifiées. Les vitesses de réaction déterminées expérimentalement par Fuchs et al., (2013) ont été prises en compte. Les réactions ajoutées au mécanisme TM4 sont décrites ci-dessous :

#EQUATIONS

// reactions of M4 from Lu et al 2012

//<R249> ISOPO2H + OH = IEPOX + OH : ARR2(1.9e-11,390.0);

//<R250> ISOPO2H + OH = 0.3*RO2 + 0.7*ISOPO2 + 0.3*OH : ARR2(0.38e-11,200.0);

//<R251> IEPOX + OH = IEPOXO2 : ARR2(5.78e-11,-400.0);

//<R252> IEPOXO2 + NO = IEPOXO + NO2 : ARR2(2.54e-12,360.0);

//<R253> HO2 + IEPOXO2 = IEPOXO + OH + O2 : ARR2(0.074e-11,700.0);

//<R254> IEPOXO = 0.275*CH3CHO + 0.251*CO + 0.275*CHOCHO + 0.375*HCHO + 0.725*CH3COCH2OH + 0.825*HO2 + 0.275*CH3COCHO + 0.125*OH + 0.274*HCOOH : 1e6;

// reactions of M5 from Lu et al 2012 (use additionally to M4) with updated RR from Fuchs et al, 2013

//<R255> ISOPO2 = HCHO + MACR + OH : ARR2(0.3*1.27e12,-10570.0); //ARR2(0.30*2.08e11,-8993.0);

//<R256> ISOPO2 = HCHO + MVK + OH : ARR2(0.6*2.38e12,-10770.0); //ARR2(0.6*2.08e11,-8993.0);

//<R257> ISOPO2 = HO2 + HPALD1 : ARR2(2.066e8,-7700.0); //ARR2(0.6*4.06e9,7302.0);

//<R258> ISOPO2 = HO2 + HPALD2 : ARR2(2.066e8,-7700.0); //ARR2(0.3*8.5e9,7432.0);

//<R259> HPALD1 + hv = 0.5*HOCH2CHO + HCHO + HO2 + 0.5*CH3COCH2OH + 0.5*CH3COCHO + 1*OH : 100*phot(25); //phot(33); //PHTFKT(1.14e-3,0.396,-0.298);

//<R260> HPALD1 + OH = OH : 4.6e-11;

//<R261> HPALD2 + hv = 0.5*HOCH2CHO + HCHO + HO2 + 0.5*CH3COCH2OH + 0.5*CHOCHO + 1*OH : 100*phot(25); //phot(33); //PHTFKT(1.14e-3,0.396,-0.298);

//<R262> HPALD2 + OH = OH : 4.6e-11;

//<R263> HOCH2CHO + OH = 0.5*CO + 0.17*CHOCHO + 0.67*HCHO + 0.75*HO2 + 0.25*OH + 0.17*HCOOH : 4.8e-12;

//<R264> CH3COCH2OH + OH = 0.05*CO + 0.825*HO2 + 0.75*CH3COCHO + 0.125*CH3O2 + 0.1*OH + 0.125*HCOOH + 0.125*CH3COOH : 3.0e-12;

2.4. Travail effectué et difficultés rencontrées.

Le modèle WUSCM comprenant un module chimique et météorologique a été retenu pour cette étude, le but étant de représenter de manière aussi fidèle que possible les processus qui gouvernent la variabilité des traceurs étudiés. L'objectif de ce travail était dans un premier temps de pouvoir reproduire la situation atmosphérique du Cap Corse, en termes de niveaux et variabilité des oxydants, et des différents composés organiques. Par la suite, la démarche utilisée a consisté à faire des simulations dans différents scénarios, avec ou sans émission de COVB, en présence ou en absence de NO_x, et d'étudier comment ces différents scénarios modifient la composition de l'atmosphère en termes de COVO et d'ozone.

Néanmoins, dans sa version actuelle le modèle n'a pas permis d'obtenir des résultats concluants. La principale difficulté a résidé dans la bonne paramétrisation de la couche limite atmosphérique. En effet, ce modèle a été testé et optimisé auparavant par l'équipe d'ECPL pour le cas d'un site continental en Hollande. La transposition du modèle s'est avérée complexe pour le cas du Cap Corse en raison de sa situation géographique particulière. Comme nous l'avons vu, le site du Cap Corse se trouve à la limite de la couche limite marine, ce qui pose le problème de la bonne représentation de cette dernière dans le modèle. De plus, les phénomènes de brises de pente, et l'importance des vents marins, font que l'hypothèse d'advection nulle n'était pas validée. Dans une perspective de poursuite de ce travail, le module météorologique devrait être éventuellement contraint par des vents advectés, ainsi que par des profils verticaux d'ozone, de température et d'humidité.